

# Синтез минералов

В ДВУХ ТОМАХ

Том 2



Москва "Недра" 1987



**Синтез минералов.** В 2-х томах. Том 2. Ю. М. Путилин, Ю. А. Белякова, В. П. Голенко и др.— М.: Недра, 1987. 256 с., ил.

Обобщены современные представления о природных слоистых и волокнистых силикатах, описаны их свойства и применение в промышленности. Изложены теоретические основы и методы синтеза слюд, асбестов и муллита в СССР и за рубежом; рассмотрены применяемая аппаратура и вопросы производства. Освещены результаты работ по выращиванию твердых растворов между иттриево-алюминиевыми и лантанидно-алюминиевыми грейатами. Рассмотрены вопросы получения бирюзы, жадеита, сапфира и других самоцветов.

Для специалистов, занимающихся синтезом кристаллов и изучающих синтетические и природные минералы.

Табл. 65, ил. 96, список лит.— 50 назв.

*Авторы: Ю. М. Путилин, Ю. А. Белякова, В. П. Голенко, Л. В. Горбунов, А. Г. Давыченко, В. Ф. Иванов, Е. В. Полянский, М. И. Самойлович, С. А. Смирнова, А. А. Шабалтай, Е. Г. Яроцкая, В. Г. Яроцкий*

**Рецензент:** Л. В. Бершов, д-р геол.-минер. наук (Институт геологии рудных месторождений, петрографии, минералогии и геохимии Академии наук СССР)

ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ИЗДАНИЕ

**Юрий Михайлович Путилин, Юлия Андреевна Белякова,  
Виктор Парамонович Голенко и др.**

## СИНТЕЗ МИНЕРАЛОВ

Том 2

Редактор издательства А. М. Антокольская  
Переплет художника И. А. Слюсарева  
Художественный редактор Г. Н. Юрчевская  
Технические редакторы Н. В. Жидкова, Е. С. Сычева  
Корректор К. И. Савенкова

ИБ № 5996

---

Сдано в набор 27.01.87. Подписано в печать 23.04.87. Т-11030. Формат 60×90<sup>1/16</sup>. Бумага типограф. № 1. Гарнитура Литературная. Печать офсетная. Усл.-печ. л. 16,0. Усл. кр.-отт. 16,0. Уч.-изд. л. 18,56. Тираж 2140 экз. Заказ № 270/560—1. Цена 1 р. 30 к.

---

Ордена «Знак Почета» издательство «Недра», 125047, Москва, пл. Белорусского вокзала, 3

Ленинградская типография № 4 ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгении Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 191126, Ленинград, Социалистическая ул., 14.

С 1904020000—248  
043(01)—87 63—87

© Издательство «Недра», 1987

## ПРЕДИСЛОВИЕ

Интенсивное развитие науки и техники во второй половине XX в. во многом определено новыми синтетическими материалами.

Выращивание монокристаллов различных веществ берет свое начало с работ по синтезу минералов, которые были первоначально связаны с решением вопросов природного минералообразования. К настоящему времени создана мощная индустрия синтеза кристаллов. Первичный синтез минералов вырос до промышленной технологии благодаря обогащению минералогической практики достижениями кристаллохимии, физикохимии, физики твердого тела, химической технологии и др.

Интенсивному развитию синтеза минералов способствует также заметное истощение запасов природного минерального сырья. Синтетические минералы отличаются стабильностью свойств, во многих случаях более высокой, чем у природных аналогов. Они могут быть получены в больших количествах с относительно невысокими затратами материальных средств и времени.

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

В предлагаемой книге представлены оригинальные данные научно-технических исследований по синтезу минерального сырья, проведенных в течение последних лет во Всесоюзном ордена Трудового Красного Знамени научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья (ВНИИСИМС).

В книге дано описание процессов кристаллизации и методов синтеза: искусственной слюды, асбестов, муллита, иттрий-алюминиевых гранатов, самоцветов (сапфира, циркона, жадеита, бирюзы). Приведенные данные о кристаллизационном оборудовании и технологических процессах отражают последние достижения в области синтеза этого минерального сырья в СССР. Значительное место в книге уделено описанию технических свойств синтезированных минералов и изготовленных на их основе материалов.



Искусственная слюда применяется в пленочных и полупроводниковых схемах в качестве подложки, в радиационной технике — в качестве детектора осколков деления урана, как материал оптических окон в вакуумных приборах, работающих при высоких температурах, в качестве армирующего и теплозащитного материала, в радиолампах и конденсаторах, окнах волноводов, термометрах сопротивления и других устройствах. Синтетические асбесты могут применяться для электро- и теплоизоляции, а муллит, кроме того, служит наполнителем и армирующим материалом. Монокристаллы иттрий-алюминиевого граната широко используются в ювелирной промышленности, квантовой электронике и других отраслях техники. Камнесамоцветное сырье, кроме традиционного применения в ювелирном деле, перспективно для использования в технических целях.

## Часть I

# СЛОИСТЫЕ И ВОЛОКНИСТЫЕ СИЛИКАТЫ

## Глава I

### СИНТЕЗ ИСКУССТВЕННОЙ СЛЮДЫ

#### Состояние работ по синтезу кристаллов

Из слоистых силикатов и алюмосиликатов наибольшее практическое значение имеют слюды. Природные слюды мусковит и флогопит наряду с легкостью расщепления на тонкие пластинки обладают весьма высокими электрическими и механическими свойствами. Интенсивное потребление природных слюд для нужд электротехники привело к заметному истощению их природных запасов. Попытки искусственного получения кристаллов этих слюд в гидротермальных условиях ограничились синтезом микроскопических кристаллов.

Развитие новых отраслей науки и техники потребовало создания материалов, превосходящих по свойствам природные слюды. Прежде всего они должны обладать стабильными свойствами, повышенной температурной стойкостью и достаточным ресурсом работы при высоких температурах. Изменение свойств кристаллов природных слюд, связанное с колебаниями их химического состава, свойственно не только одному минеральному виду слюд разных месторождений, но и образцам одного месторождения и, наконец, одному кристаллу. Кроме того, даже самые лучшие кристаллы природной слюды при температуре выше 500 °С разрушаются.

Запросам современной техники полностью удовлетворяют кристаллы слюды фторфлогопита, который является искусственным фторсодержащим аналогом природного флогопита. В России первые исследования по синтезу искусственной слюды были проведены в 1877 г. К. Д. Хрущевым. Решающую роль в этой области сыграли работы Д. П. Григорьева, проведенные им в 1935—1938 гг. В них изложены научные основы пирогенного способа получения фтористых слюд и определена теоретическая формула фторфлогопита.

Синтезу и свойствам фторслюды посвящено большое число публикаций в различных периодических изданиях в СССР и за рубежом. В 1962 г. издана книга М. С. Лейзерсона «Синтетическая слюда». Позднее появилось много новых данных как по методам синтеза, так и по свойствам и применению фторслюд и слюдоматериалов. Библиография опубликованных работ по слюде приведена в работе [35]. Развитие исследований по выращиванию кристаллов фторфлогопита в определенной степени отражается в динамике публикаций в научно-технических изданиях. Анализ по годам показывает, что наибольшему числу публикаций соответствуют

следующие направления выращивания кристаллов слюды: 1960 г. — развитие метода спонтанной кристаллизации; 1965 г. — кристаллизация методом Бриджмена на затравку; 1968—1970 гг. — выращивание фторслюды с изоморфными добавками. В последнее десятилетие число публикаций резко сократилось, что, по-видимому, связано с прекращением исследовательских работ в наиболее развитых капиталистических странах (США, Япония и др.).

Достижения в области получения искусственной слюды в разных странах неодинаковы. Производство мелкокристаллической слюды (скрапа) бестигельным методом существует в США с 1955 г. Шихта массой в несколько десятков тонн плавится электродуговым способом, процесс кристаллизации не контролируется. Выход монокристаллов слюды из слитков очень незначителен, и основная масса слитка из мелкокристаллической слюды используется для производства слюдоматериалов. В Японии получил развитие способ выращивания кристаллов слюды в виде кристалла-книжки с использованием затравок в платиновых герметичных контейнерах. Для этого способа синтеза характерны высокая дефектность полученных кристаллов фторфлогопита, а также низкая воспроизводимость результатов. Наибольший прогресс достигнут в НИИ синтетических кристаллов г. Бейжинь (КНР). Книговидные кристаллы фторфлогопита размером  $200 \times 140 \times 15$  мм были получены методом многотигельной кристаллизации на затравку [49]. Крупные затравочные кристаллы (до 330 мм) выращены из расплава массой 10 т в электропечи с внутренним нагревателем.

В СССР научно-исследовательские работы по синтезу слюды проводились в Ленинградском горном институте им. Г. В. Плеханова (1934—1943 гг.), во Всесоюзном электротехническом институте им. В. И. Ленина (1947—1948 гг.), в Институте кристаллографии АН СССР (1950—1955 гг.), в НИИАсбестцемента (1955—1960 гг.), во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья (с 1958 г.), в Иркутском государственном научно-исследовательском институте редких и цветных металлов (1959—1964 гг.), в Научно-исследовательском институте электротехнического стекла (1961—1964 гг.), в котором было организовано первое в СССР опытное производство искусственной слюды и материалов на ее основе.

В настоящее время исследования по синтетическим слюдам проводятся в следующих основных направлениях: 1) получение монокристалльной слюды; 2) получение литых слюдокристаллических материалов; 3) разработка технологии получения слюдоситаллов; 4) исследования по получению слюдокерамики.

В нашей стране развиты в основном первые два направления. Большой комплекс исследований, проведенных перечисленными научными учреждениями, позволил реализовать технологию выращивания достаточно крупных монокристаллов фторфлогопита. По второму направлению исследования, детально описанные в [22], проводились главным образом в Институте проблем материаловедения АН УССР и Институте проблем литья АН УССР.

Во ВНИИСИМСе в начале 70-х годов разработана технология получения фторфлогопита при кристаллизации расплава в электрических печах сопротивления. Применение стальных контейнеров для расплава позволяет проводить кристаллизацию практически любых масс искусственной слюды. Фторфлогопит получается в виде поликристаллических слитков, образованных кристаллами различного размера. В процессе разделки слитков извлекаются монокристалльные участки, которые расщепляются для получения кондиционных слюдяных пластин.

В Институте кристаллографии АН СССР ведутся исследования по выращиванию монокристаллов фторфлогопита на затравку в молибденовых контейнерах. Эти работы продолжают исследования, начатые во ВНИИСИМСе [35]. Отличительная черта этих исследований — использование в процессе кристаллизации принудительного перемешивания расплава в тигле.

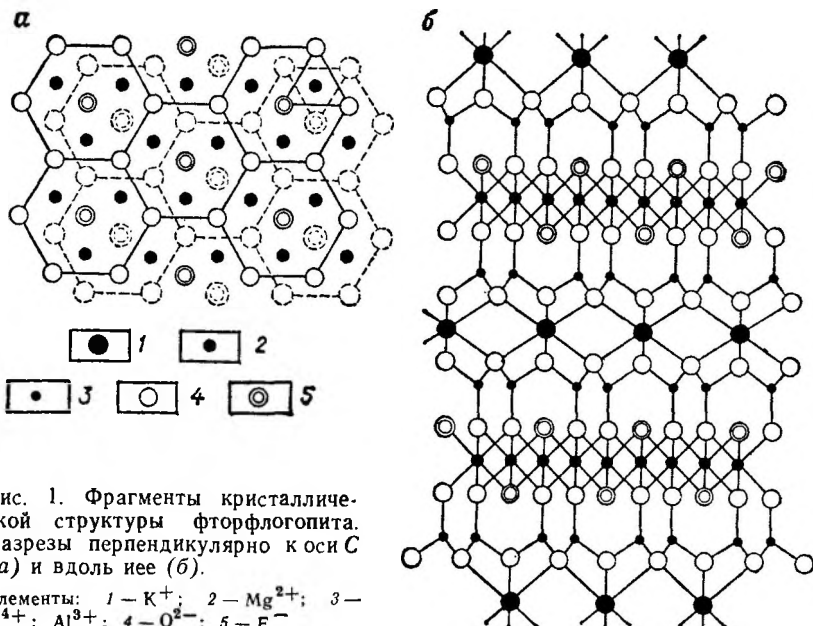
Литые слюдокристаллические материалы сочетают преимущества каменного литья с рядом уникальных свойств, присущих данному неорганическому материалу. В основу технологии получения литых слюдокристаллических материалов, разработанной в Институте проблем материаловедения АН УССР, положен метод пиро-генного синтеза слюд [22]. Плавление шихты осуществляют в электродуговых печах, работающих по принципу солевой ванны. После расплавления шихты слюдяной расплав перегревают до 1500 °С для гомогенизации и выливают в кристаллизатор или литейные формы из стали или графита. Существует два основных направления практического развития работ [22]: получение фасонных литых изделий конструкционного назначения на основе калиевого фторфлогопита; получение синтетической тетракремниевой слюды, используемой в электродной промышленности для замены природной.

Искусственная слюда широко применяется в качестве электроизоляционного, оптического, теплозащитного и армирующего материала, работающего в разных средах в широком диапазоне температур. Различные области науки и техники предъявляют к свойствам искусственной слюды требования, которые не могут быть удовлетворены слюдой одного химического состава. Управлять свойствами кристаллов искусственной слюды в определенных пределах можно направленным изменением химического состава путем различных изоморфных замещений в кристаллической структуре слюды.

## **Физико-химические основы синтеза**

### *Кристаллохимические особенности слюд*

Типичным представителем класса слоистых силикатов является фторфлогопит, который относится к триоктаэдрическим слюдам. От природного флогопита фторфлогопит отличается практически полным изоморфным замещением гидроксила на фтор, что вызы-



вает сжатие структуры по оси  $C$  на 0,026 нм. Возможность полного замещения в структуре флогопита  $KMg_3[AlSi_3O_{10}](OH)_2$  гидроксила на фтор лежит в основе всех способов пирогенного синтеза различных фтористых слюд этого типа. Состав фторфлогопита отвечает теоретической формуле  $KMg_3[AlSi_3O_{10}]F_2$ .

Основой кристаллической структуры слюд (рис. 1) является «пакет», охватывающий четыре слоя укладки анионов  $O^{2-}$ ,  $(OH)^-$ ,  $F^-$ , осуществленной по кубическому закону. Анионы образуют три слоя координационных полиэдров — октаэдров и тетраэдров. Тетраэдры расположены в наружных частях пакета и обращены вершинами внутрь его. Они заселены катионами  $Si^{4+}$  и  $Al^{3+}$ , причем на каждые три кремнекислородных тетраэдра приходится один алюмокислородный. Ионы кислорода, расположенные в вершинах тетраэдров, а также ионы фтора и гидроксила образуют внутренний октаэдрический слой пакета. В октаэдрическом слое фторфлогопита катионами заселены все октаэдры. Связь между атомами в тетраэдрах преимущественно ковалентная, в октаэдрах — ионно-ковалентная. В результате того что в слюдном пакете часть тетраэдров заселена катионами  $Al^{3+}$ , общий заряд анионов внутри него преобладает над зарядом катионов. Этот заряд компенсируется катионами, которые расположены в межпакетных полиэдрах и связывают пакеты между собой. Для слюд характерен ионный характер межпакетной связи.

По своей природе слюды являются соединениями переменного состава. Их следует рассматривать как некоторые физико-химиче-

ские системы, находящиеся во взаимодействии с окружающей их обстановкой. Реальная структура слюдов отличается значительными отклонениями от идеальной геометрии, обусловленными главным образом разворотами и деформациями полиэдров. В реальной структуре всегда имеются напряжения, под действием которых кислородные поверхности сильно отклоняются от гексагональной симметрии. Такие структурные искажения влияют на величину параметров элементарной ячейки.

Как и природные, синтетические слюды обладают большой изоморфной емкостью, так как в их структуре одновременно реализуются координационные числа IV, VI и XII, в результате чего межанионные пустоты могут быть заняты как крупными, так и мелкими катионами. Однако, в отличие от природных, синтетические слюды могут быть получены при контролируемых условиях синтеза, когда заранее определяются замещающий и замещаемый ионы, количество замещаемых позиций, температурный режим.

Изучение изоморфизма в искусственных слюдах важно как с научной, так и с практической сторон. Возможность контролировать состав необходима для разработки слюдов с заранее заданными физическими характеристиками, наиболее удовлетворяющими той или иной области техники: слюды с более высокой по отношению к калиевому фторфлогопиту температурной устойчивостью, гибкостью, расщепляемостью, диэлектрической постоянной и т. д. Особый интерес представляет взаимосвязь между изоморфизмом и ростовыми свойствами слюдов (скорость роста, морфология и совершенство кристаллов). Возможна экспериментальная проверка степени совершенства тех или иных изоморфных замещений в слюдах по их влиянию на рост кристаллов. Действительно, чем большим по своим стерическим и энергетическим параметрам «сродством» к данному типу кристаллической решетки обладает ион, тем, следовательно, положительнее будет сказываться его присутствие на росте кристаллов и, наоборот, чем больше отличие в свойствах замещаемых ионов, тем более дефектным будет расти кристалл.

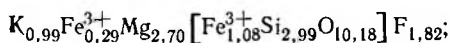
Судить об изоморфной способности элементов в слюде можно, сопоставляя результаты опытов с различным качественным и количественным составом изоморфных добавок.

По литературным данным, получено более ста различных синтетических слюдов, в которых основные структурные ионы, если принять за основу фторфлогопит  $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$ , частично или полностью замещены различными изоморфными элементами [22].

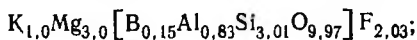
В тетраэдрическом слое наряду с кремнием и алюминием могут находиться:  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ga}^{3+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{P}^{3+}$ .

Примерами таких слюдов являются:

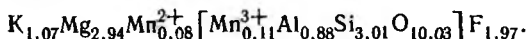
железистый фторфлогопит



бор — фторфлогопит с частичным замещением алюминия бором



марганцевый фторфлогопит



Изоморфизм в октаэдрическом слое фторфлогопита по числу элементов довольно широк. Так, в шестерной координации методами ЭПР, ИКС и другими [22, 35] установлено частичное замещение магния следующими катионами:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{3+}$ ,  $\text{Nb}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ . Литий дает возможность получения непрерывного ряда слюд от фторфлогопита до четырехкремниевое тениолита, в котором до 33 % магния замещается на литий.

Изоморфизм  $\text{Mg}$ — $\text{Li}$  с точки зрения правила Гольдшмидта относится к совершенному (различие в  $R_i$  составляет 8,8 %), одновременно с этим и ростовые свойства литиевых слюд мало отличаются от ростовых свойств «нормального» фторфлогопита, в то время как температура плавления литиевых слюд значительно ниже: у фторфлогопита  $1375 \pm 5^\circ\text{C}$ , у тениолита  $1210 \pm 10^\circ\text{C}$ .

При синтезе слюд, содержащих  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  при полном замещении  $\text{Mg}^{2+}$  на  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ , роста кристаллов слюды из расплава не наблюдалось. На термограммах не отмечается характерных для слюды областей плавления и кристаллизации. При частичном замещении (добавки от 0,2 моль и больше на 1 моль слюды) вышеуказанные элементы ухудшали качество кристаллов слюды; при этом установлено, что чем меньше ионный радиус элемента, тем в большей степени этот элемент препятствовал росту кристаллов. Так, при добавке 0,2 моль  $\text{Cr}^{3+}$  (на 1 моль слюды) в расплав получались мелкие окрашенные кристаллы, в то время как введение ионов  $\text{Cu}^{2+}$  сказывалось при добавке более 1 моль. Это сравнительно малое отрицательное воздействие ионов меди на рост кристаллов слюды объясняется большим различием ионных радиусов  $\text{Mg}$  и  $\text{Cu}$ , в результате чего ионы меди плохо входят в структуру слюды. В то время как добавки  $\text{Cr}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Mn}$  окрашивают слюду в различные цвета, добавка  $\text{Cu}$  окраску слюды не изменяет.

По-видимому, улучшить кристаллизационные свойства введением изоморфных элементов в шестерной координации невозможно, однако незначительные добавки с целью получения окрашенных слюд не ухудшают ростовых свойств слюды.

По опытным данным, элементами, способными замещать калий во фторфлогопите, являются:  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ . Рассмотрение этого ряда на имеющемся экспериментальном материале по синтезу слюд с замещением калия в промежуточном слое представляет интерес с позиций оценки применимости правила Гольдшмидта к характеристике изоморфизма. В ряду  $\text{Ba}$ ,  $\text{Ca}$ ,  $\text{Na}$  большей способностью к замещению  $\text{K}$  обладает  $\text{Ba}$ , меньшей —  $\text{Na}$  и  $\text{Ca}$ . В несколько иной последовательно-

сти эти элементы распределяются по правилу Гольдшмидта; различие в  $R_i$  этих элементов по отношению к К: Ва — 3,5 %, Са — 28 %, Na — 35,5 %.

Замена калия двузарядным барием при одновременном замещении кремния на алюминий по схеме  $BaAl \rightarrow KSi$  увеличивает энергию кристаллической решетки, что приводит к повышению температуры плавления, которая при изоструктурности различных соединений находится в прямой зависимости от величины энергии решеток. Если замещения калия на барий резко сказываются на твердости слюд в сторону ее возрастания (при полном замещении твердость слюды возрастает примерно вдвое), то твердость слюды, содержащей в небольшом количестве натрия, лития и даже кальция в XII-кратной координации, несколько ниже, чем твердость калиевого фторфлогопита.

На твердости синтетических слюд прежде всего сказываются замещения в XII-кратной координации, менее — в IV-кратной. Изменений диэлектрических параметров слюд следует ожидать при замещениях как в XII-кратной координации, так и в VI-кратной. На температурной устойчивости слюд, судя по температурам плавления, будут отражаться замещения в любых позициях, так как всякое замещение ведет к изменению энергии кристаллической решетки. Возможности улучшения ростовых свойств слюды за счет введения изоморфных примесей ограничены и прежде всего касаются замещений в промежуточном слое.

Управление физическими параметрами синтетических слюд типа фторфлогопита, по-видимому, ограничено лишь частичными, небольшими замещениями, так как при полном замещении основных структурных элементов синтетического фторфлогопита его способность образовывать крупные бездефектные кристаллы ухудшается.

### *Свойства расплава*

*Представления о структуре фторсиликатного расплава.* Расплав фторфлогопита, подобно многим силикатным расплавам, — микрогетерогенная система. Характерной особенностью таких расплавов является наличие комплексных кремнекислородных и алюмокремнекислородных анионов, разделенных катионами-модификаторами щелочных и щелочноземельных металлов. Чем больше содержание модификаторов в расплаве, тем мельче и проще комплексные анионы. Одновалентные катионы в расплаве полностью экранируют анионы кислорода на поверхности сложных комплексов. От подвижности одноатомных катионов, заполняющих промежутки между комплексами, зависит вязкость расплава. Фториды играют роль своеобразной «смазки» между крупными кремнекислородными группировками при их перемещении.

Таким образом, во фторсиликатном расплаве могут быть выделены относительно обособленные и разные в структурном отношении области: силикатные и алюмосиликатные комплексы слож-



ного строения и фторидная жидкость, обогащенная катионами-модификаторами. Такая микрогетерогенная структура расплава объясняет обилие центров кристаллизации в переохлажденном слюдяном расплаве.

При плавлении фторслюды расплав состоит главным образом из алюмокремнекислородных анионных комплексов (колец). С повышением температуры до 1420 °С кольца разрываются, образуя цепочечные структуры. При дальнейшем нагревании расплава до 1450 °С цепи разрываются и в расплаве преобладают более простые и симметричные анионы, например  $\text{SiO}_4^{4-}$ . Поэтому из перегретых расплавов обычно выпадают кристаллы форстерита и гумитов.

Кроме ликвационных явлений для слюдяного расплава характерно наличие макрорасслоений, которые особенно резко проявляются в больших объемах расплава. По данным анализов, верхняя часть расплава обогащена калием и фтором. Пересыщение магнием донных слоев вызывает выделение кристаллов периклаза и форстерита до начала кристаллизации слюды. Эти кристаллы в большом количестве обнаружены в закаленных пробах, взятых из придонной части расплава. Резкое увеличение вязкости в придонной части расплава, обнаруженное при вискозиметрии, объясняется наличием твердых взвешенных частиц.

По данным газового анализа к наиболее летучим компонентам расплава относятся вода и фтористый водород. Из других летучих следует выделить щелочи, повышенное испарение которых в виде фторидов связано с относительно высокой их подвижностью в расплаве. Выделение в газовую фазу всех слюдообразующих элементов приводит к образованию над зеркалом расплава многочисленных продуктов синтеза. Преимущественное улетучивание отдельных компонентов расплава, в первую очередь фтора и калия, приводит к нарушению химической однородности расплава, расслоению и выделению высокотемпературных кристаллических фаз.

Существование сложных структурных форм и полианионов крупных размеров определяет высокую вязкость слюдяного расплава, составляющую около 1 Па·с при температуре кристаллизации; для сравнения заметим, что условием получения качественных кристаллов из раствора в расплаве является вязкость, не превышающая  $5 \cdot 10^{-2}$  Па·с. Высокая вязкость расплава служит причиной скелетного и дендритного роста.

В интервале температур 1450—1360 °С вязкость расплава фторфлогопита, измеренная на ротационном вискозиметре [2], изменяется в среднем от 0,4 до 0,85 Па·с. Зависимость вязкости предварительно сильно перегретого (на 80—100 °С) расплава от температуры может быть описана уравнением  $\eta = A \exp(B/RT)$ , где  $A$  — величина, зависящая от химической природы расплава;  $B$  — энергия активации вязкого течения;  $R$  — универсальная газовая постоянная. В этом случае зависимость логарифма вязкости от обратной температуры является линейной до начала кристаллизации расплава. Для расплава, перегретого не более чем на 60 °С, а также

для расплава, вязкость которого измерялась в процессе нагрева, графики зависимости логарифма вязкости от обратной температуры имеют изломы при температурах 1400—1410 °С; при этом величина энергии активации вязкого течения увеличивается. Такое различие в зависимости вязкости от температуры для одинаковых по химическому составу слюдяных расплавов объясняется разной способностью слабо и сильно перегретого расплава к изменению структуры при охлаждении.

Для гомогенных расплавов наблюдается линейная зависимость логарифма вязкости от содержания оксидов. Резкий излом прямой для расплавов с избытком  $MgO$  (более 0,5 моль) связан с нарушением гомогенности расплава вследствие образования кристаллической фазы, главным образом форстерита. В общем случае наблюдается уменьшение вязкости с ростом отношения суммы атомов кислорода и фтора к сумме атомов кремния и алюминия.

*Влияние газов на свойства слюдяного расплава.* Наличие растворенных летучих соединений и газов в расплаве фторслюды обуславливает ряд его важных физико-химических свойств и явлений при кристаллизации, например: а) окислительно-восстановительную обстановку, характеризующую формы нахождения в расплаве отдельных элементов; б) вынос слюдообразующих компонентов из расплава; в) изменение структуры расплава (т. е. способствует диффузии элементов, изменению вязкости, расслаиванию и т. д.).

В числе растворенных газов есть составляющие газовой среды в печи  $H_2$ ,  $N_2$ ,  $Ar$  и их производные  $HF$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $CO$  и др. Растворенные газы сосредоточены преимущественно в разупорядоченной зоне расплава, образованной при расплавлении вследствие ослабления и разрыва связей основных компонентов с кремнекислородным каркасом. О растворимости газов в расплаве можно говорить лишь в качественном аспекте, опираясь на данные анализа газовых выделений. В порядке возрастания растворимости в силикатных расплавах газы могут быть расположены следующим образом:  $Ar \rightarrow N_2 \rightarrow NH_3 \rightarrow H_2O \rightarrow HF$ .

Концентрация в расплаве и, следовательно, условия отделения ряда летучих компонентов определяются окислительно-восстановительными условиями. Важная роль при этом принадлежит водороду, создающему сильный восстановительный потенциал как на поверхности, так и в объеме жидкой фазы. Коэффициент диффузии водорода в расплаве значительно выше, чем других ионов. Растворение водорода уменьшает кислотность расплава по сравнению с воздушной средой: свободные ионы кислорода, связываясь с протонами, выносятся из расплава в виде паров воды. Полученные в водороде кристаллы фторфлогопита почти не содержат изоморфных примесей железа и других переходных металлов, которые образуют самостоятельные фазы чистого железа, кобальта и т. д. Азот также снижает кислотность расплава, приводя к появлению катионов пониженной степени окисления, непосредственно

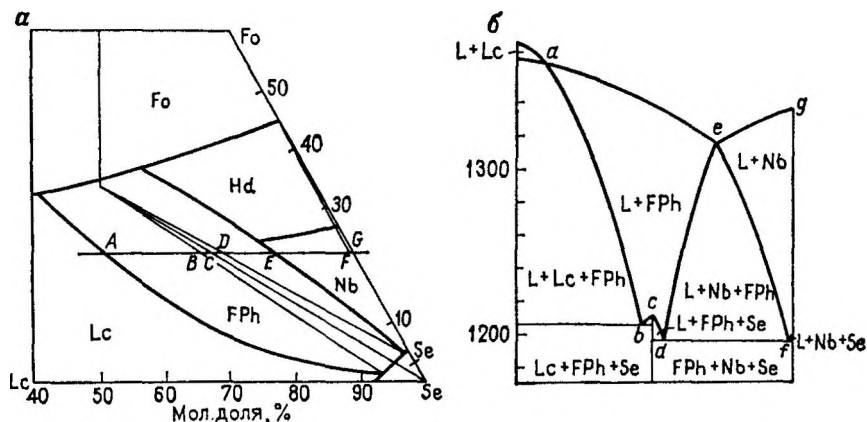


Рис. 2. Диаграмма состояния системы лейцит—форстерит—селлаит:  
 а — поля первичной кристаллизации минеральных фаз; б — разрез по линии А—Г (мол. доля форстерита 22 %)

к которым могут присоединяться атомы из газовой фазы, образуя нитридные связи. Механизм влияния растворенных газов на физико-химические свойства окисных расплавов связан с формой их существования в последних. Растворение азота вызывает увеличение вязкости по отношению к среде аргона, поскольку атомы азота связываются с катионами в расплаве, уменьшая их подвижность.

Растворение в силикатном расплаве водородсодержащих газов  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NH}_3$  понижает поверхностное натяжение (по отношению к Ar), а растворение  $\text{N}_2$  повышает его. Поскольку работа образования кристаллического зародыша тем больше, чем больше поверхностное натяжение, растворение газов облегчает ( $\text{H}_2$ ) или затрудняет ( $\text{N}_2$ ) зародышеобразование в расплаве.

### Составы шихт и их кристаллизационные особенности

В основу классификации и физико-химического изучения фторфлогопитовых шихт, а также суждений о процессе слюдообразования и сопутствующих реакциях положена псевдотройная диаграмма форстерит — лейцит — селлаит с фигуративной точкой фторфлогопита в центре треугольника и полями кристаллизации минералов-примесей, типичных для синтезируемой фторслюды [35]. Данная диаграмма (рис. 2) характеризует любые шихты из оксидов и фторидов калия, магния, алюминия и кремния, применявшиеся в мировой практике для синтеза фторфлогопита.

Состав шихты, отвечающий формуле фторфлогопита, характеризуется высокой лабильностью. В зависимости от конкретных условий технологического процесса состав исходной стехиометрической смеси может измениться, и его фигуративная точка переместится из области первичной кристаллизации фторфлогопита.

Образование при этом тугоплавких соединений, являющихся центрами кристаллизации, означает развитие трудноуправляемого процесса массовой кристаллизации. Однако и для таких составов можно подобрать подходящий температурный режим, при котором достигается оптимальное сочетание числа центров кристаллизации и степени переохлаждения расплава фторфлогопита.

Систематическое дериватографическое, кристаллооптическое и рентгенографическое исследование смесей с температурами ликвидуса до 1450 °C позволило установить взаимоотношения фторфлогопита с легкоплавкими и тугоплавкими соединениями, т. е. выявить поля первичной кристаллизации фторфлогопита и других минералов, провести пограничные кривые, определить эвтектические и перитектические инвариантные точки, построить политермические вертикальные разрезы. Установлено, что слюда образуется во всех расплавах исследованной области диаграммы, но в поле лейцита она выделяется сначала при кристаллизации двойной эвтектики, затем — в ходе тройной эвтектической реакции. К первичным кристаллам форстерита слюда присоединяется в результате двойной эвтектической реакции, участвуя затем в перитектическом замещении хондродита и норбергита, а также во всех инвариантных процессах. Замещение хондродита и норбергита слюдой характерно и для поля хондродита. Первичным кристаллам норбергита и селлаита сопутствуют двойные и тройные эвтектические смеси, содержащие фторфлогопит.

Исследование соединений, образующихся в смеси селлаита и микроклина (молярное отношение 3 : 1), прокаленной при 1000 и 1150 °C, показало, что основной продукт реакции — слюда [35]. В образце, выдержанном в течение 1 ч при температуре 1000 °C, слюдообразование только началось; той же выдержки при 1150 °C было достаточно, чтобы реакция взаимодействия компонентов закончилась с образованием слюды и небольшого количества форстерита. Образованием устойчивого соединения в виде слюды объясняется и резкое сокращение потерь массы открытых смесей селлаита и микроклина при температурах более 1000 °C по сравнению с другими смесями, в которых слюда не образуется:  $\text{MgF}_2$  —  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgF}_2$  —  $\text{MgO}$ ,  $\text{MgF}_2$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Смеси, в которых при температуре прокаливания шел процесс образования соединений, не содержащих фтора, характеризовались резким увеличением потерь массы при прокаливании. Так, в смеси  $\text{MgF}_2$  —  $\text{Al}_2\text{O}_3$  потери массы резко возрастали при температурах около 800 °C. Фазовый рентгеновский анализ образцов, прокаленных при разных температурах, показал, что изменение массы зависит от количества образовавшейся шпинели.

В свете требований, предъявляемых к фторфлогопитовым шихтам, составы, отвечающие полю первичной кристаллизации собственно слюды, не идентичны. Эта неравноценность выявляется при построении соответствующих вертикальных политермических разрезов (см. рис. 2). Одни составы отличаются относительно малым температурным интервалом кристаллизации фторфлогопита,

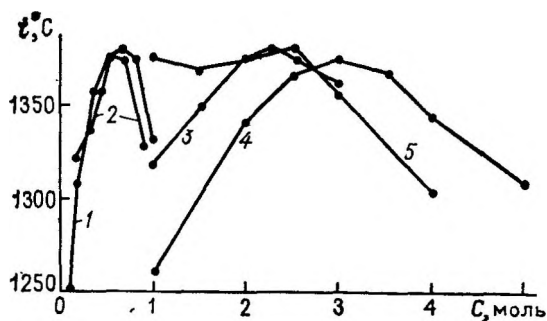


Рис. 3. Зависимость температуры плавления шихты от содержания компонентов:

1 —  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 2 —  $\text{K}_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{MgO}$ ; 4 —  $\text{SiO}_2$ ; 5 —  $\text{F}$

другие — заведомо низким выходом; в некоторых случаях первичные кристаллы подвержены последующему растворению и замещению. Максимальным температурным интервалом устойчивого сосуществования фторфлогопита и расплава при снижении температуры начала кристаллизации на 20–40 °С и значительном выходе монокристаллов характеризуется лишь часть расплавов поля фторфлогопита. В оптимальных составах, рекомендуемых для синтеза фторфлогопита при температурах ниже его точки плавления, молярная доля форстерита равна 12–25 %, селлаита 45–75 %.

*Кристаллизация из расплава с переменным содержанием компонентов фторфлогопита.* Фторфлогопит как химическое соединение в системе  $\text{K}_2\text{O}—\text{MgO}—\text{MgF}_2—\text{Al}_2\text{O}_3—\text{SiO}_2$  представлен точкой в частном разрезе лейцит — форстерит — селлаит на соединительной линии между лейцитом и фторнобергитом. Состав фторфлогопитовых шихт отличается от теоретического содержанием отдельных компонентов, что вызвано использованием веществ различной степени чистоты, ошибками анализов, поглощением влаги компонентами. В расплаве происходит дифференциация элементов, обусловленная улетучиванием наиболее подвижных из них, образованием различных высокотемпературных соединений и гравитационным их опусканием. Представляет интерес изучение влияния содержания в шихте основного состава  $0,5 \text{ K}_2\text{O} \cdot 2 \text{ MgO} \times \text{MgF}_2 = 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{ SiO}_2$  отдельных компонентов на кристаллизацию фторфлогопита.

Отклонение состава шихты от стехиометрии приводит к изменению температуры плавления (рис. 3) и кристаллизации расплава, химического состава кристаллов слюды (табл. 1), содержания примесей.

Изменение  $\text{K}_2\text{O}$ . Температура плавления составов шихты по мере увеличения содержания  $\text{K}_2\text{O}$  (в виде  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) уменьшается (см. рис. 3), а вязкость расплава падает (рис. 4). Величина кристаллов слюды и содержание основных примесей по отношению к опытам со стехиометричными составами шихты не изменялись при содержании 0,4–0,6 моль  $\text{K}_2\text{O}$  на 1 моль слюды. При недостатке калия отмечалось увеличение примесей фторхондродита и стеклофазы, а при избытке появлялся санидин. С переменным содержанием калия в слюде коррелирует содержание магния, кото-

Таблица 1

Химический состав фторфлогопитов, синтезированных из расплава с переменным содержанием компонентов

Компоненты шихты	Содержание компонента, моль	Формульный коэффициент элемента					
		K	Mg	Al	Si	O	F
K <sub>2</sub> O	0,25	0,68	2,97	1,12	3,06	10,22	1,78
	0,5*	0,98	3,00	1,04	2,98	10,02	1,98
	0,75	1,04	2,95	1,04	3,00	10,06	1,94
	1,0	1,06	2,89	1,06	3,04	10,18	1,83
MgO	1,5	0,98	2,64	1,18	3,15	10,40	1,60
	2,0*	0,98	3,00	1,04	2,98	10,02	1,98
	2,5	0,93	3,02	1,13	2,96	10,16	1,84
	3,0	0,89	3,05	1,19	2,92	10,24	1,76
	0,25	0,97	3,01	0,68	3,30	10,23	1,77
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,5*	0,98	3,00	1,04	2,98	10,02	1,98
	0,75	0,94	2,96	1,21	2,91	10,13	1,87
	1,0	0,91	2,90	1,38	2,83	10,17	1,83
	2,0	0,98	2,97	1,66	2,64	10,02	1,97
SiO <sub>2</sub>	3,0*	0,99	3,00	1,04	2,98	10,02	1,99
	4,0	0,89	2,80	0,95	3,28	10,46	1,54
	0,5	0,98	2,88	1,10	3,07	10,42	1,58
F <sub>2</sub> (MgF <sub>2</sub> )	0,75	0,99	3,02	1,06	3,03	10,23	1,77
	1,0*	0,98	3,00	1,04	2,98	10,02	1,98
	1,25	0,98	2,98	1,04	2,99	10,00	2,00
	1,5	0,90	2,99	1,02	3,01	9,98	2,02

\* Стехиометрический состав шихты фторфлогопита.

рый изоморфно замещает калий, приводя к уменьшению содержания фтора за счет увеличения содержания кислорода.

Изменение MgO. Увеличение содержания MgO сверх стехиометрии слюды незначительно изменяет температуру плавления шихты (см. рис. 3) и сильно влияет на вязкость расплава. Если содержание MgO более 2,2 моль на 1 моль слюды, в примесях увеличивается количество периклаза, форстерита и стекла, при его недостатке (менее 2,0 MgO моль на 1 моль слюды) также появляется стеклофаза. Недостаток магния в слюде компенсируется входением в октаэдры алюминия, освобождающего часть тетраэдрических позиций.

Изменение Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура плавления шихты с увеличением содержания в ней Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> сначала повышается, а затем понижается (см. рис. 3), вязкость расплава увеличивается (см. рис. 4). Недостаток алюминия приводит к появлению в примесях магнийсодержащих минералов (периклаз, форстерит, фторхондрит), при избытке алюминия появляется стеклофаза. При большом недостатке алюминия образуется слюда с повышенным содержанием кремния и пониженным содержанием фтора. Возможно слюдообразование при полном отсутствии Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в шихте, при этом образуется около 50 % слюды состава  $KMg_{2,88}[Si_{3,84}O_{10}]F_2$ . Избыток

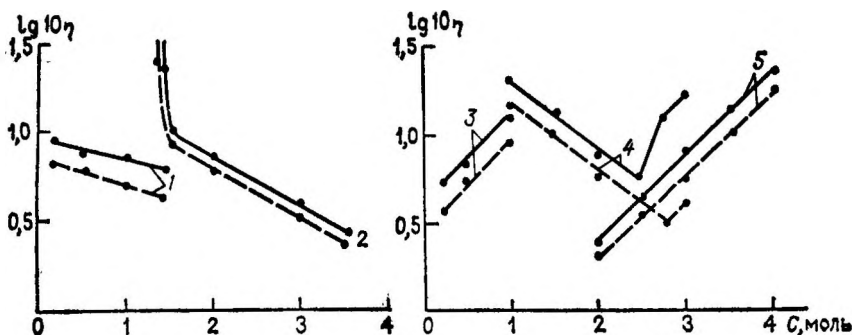


Рис. 4. Зависимость логарифма вязкости расплава от содержания компонентов:

1 —  $K_2O$ ; 2 — F; 3 —  $Al_2O_3$ ; 4 —  $MgO$ ; 5 —  $SiO_2$ . Сплошной линией даны графики, полученные при температуре  $1380^\circ C$ , пунктирной — при температуре  $1420^\circ C$

алюминия заметно входит в структуру слюды в результате изоморфного замещения на кремний и магний и по заряду компенсируется недостатком фтора.

**Изменение  $SiO_2$ .** Зависимость температуры плавления и вязкости расплава от содержания в шихте  $SiO_2$  иллюстрируется соответственно рис. 3 и 4. При недостатке кремния из расплава выделяются примесные минералы: периклаз, шпинель, форстерит, фтористый калий, а при избытке кремния — фторхондрит и стеклофаза. В области с недостатком кремния фторфлогопит является первичной кристаллизующейся фазой. Большой недостаток кремния в шихте приводит к его дефициту в слюде, который компенсируется вхождением алюминия в тетраэдрические позиции. Избыток кремния приводит к образованию слюды с недостатком фтора и магния.

**Изменение F.** Содержание фтора в шихте изменяется введением того или иного количества фторирующего агента  $MgF_2$ . При увеличении содержания фтора в шихте снижается ее температура плавления (см. рис. 3) и уменьшается вязкость расплава (см. рис. 4). При недостатке фтора в примесях встречаются периклаз, форстерит, лейцит, а при избытке — фторхондрит, селлант. Недостаток фтора в шихте вызывает недостаток его в слюде, который компенсируется вхождением кислорода, а возникающий при этом избыточный отрицательный заряд — избытками алюминия (вместо магния) и кремния (вместо алюминия). Выход слюды в области составов шихты с недостатком фтора резко уменьшается.

В широком поле составов, внутри которого происходит слюдообразование, область, отвечающая росту совершенных монокристаллов слюды, довольно ограничена. Лучшие кристаллы получены из шихт, в которых содержание  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$  соответствовало стехиометрии фторфлогопита, а число молей остальных компонен-

тов в расчете на 1 моль слюды составило: 0,4—0,6  $K_2O$ ; 2—2,2  $MgO$ ; 1—1,3  $MgF_2$ . Особенность этого состава шихты состоит в том, что отклонение от указанных количеств  $K_2O$  на  $\pm 20\%$ ,  $MgO$  или  $MgF_2$  на  $\pm 10\%$  не ухудшает роста кристаллов фторфлогопита и не влияет на химический состав слюды.

*Кристаллизация фторфлогопита из раствора в расплаве фторидов.* Составы шихт с легкоплавкими компонентами в качестве растворителя имеют важное преимущество перед стехиометричными шихтами фторфлогопита — кристаллы слюды, являясь первичной кристаллизующейся фазой, выделяются в широком температурном интервале из относительно менее вязкого расплава. Для этих составов допустимы менее жесткие требования к точности дозировки и чистоте применяемых компонентов. Упрощается техническое проведение кристаллизации, поскольку допускаются большие скорости охлаждения, чем при синтезе из стехиометричных составов.

Метод кристаллизации из раствора в расплаве охватывает системы, в которых примесь составляет не менее 6 % основного состава кристаллизующего вещества, и позволяет проводить кристаллизацию в более низкотемпературной области. Сложный химический состав и присутствие в исходных компонентах слюдяной шихты, особенно в природном калиевом полево шпате, многочисленных примесей делает благоприятным использование особенностей метода кристаллизации из раствора-расплава. Явления расслаивания и улетучивания компонентов во фторсиликатном расплаве, а также накопление легкоплавких фторидов к концу кристаллизации приводят к выделению кристаллов слюды в значительном интервале температур, что характерно для растворов-расплавов.

К первым опытам по кристаллосинтезу слюды из раствора-расплава относятся работы Д. П. Григорьева [35], который в качестве минерализаторов использовал фтористые, хлористые и вольфрамвокислые соединения.

Монокристаллы слюды могут быть получены при температурах ниже 1300 °C из раствора фторфлогопитовой шихты в расплаве эвтектических смесей фторидов щелочных и щелочноземельных металлов: лития, натрия, калия, кальция, магния и бария. Однако при использовании фторидов лития или натрия кристаллизуются изоморфные разновидности фторфлогопита, обладающие худшими свойствами. Растворители, включающие фториды щелочноземельных металлов, с одной стороны, и фториды калия или алюминия — с другой, неприемлемы, так как в смеси с фторфлогопитовой шихтой образуют ликвирующие расплавы, а при охлаждении — двухфазные слитки, не содержащие слюды.

Для выращивания фторфлогопита из раствора в расплаве наиболее перспективна система  $MgF_2 - CaF_2$  — фторфлогопит (эвтектический состав 52 %  $MgF_2 + 48\%$   $CaF_2$ ). В присутствии калия и магния кальций в кристаллы фторфлогопита входит в незначительной степени. При более высокой температуре могут быть





Рис. 5. Поликристаллический сросток слюды, полученный из раствора в расплаве фторидов. Нат. вел.

выращены кристаллы слюды с применением в качестве растворителя фторида магния. Высокотемпературный процесс в этом случае необходимо проводить в условиях отсутствия водяных паров, вызывающих пирогидролиз фторидов.

Представляет интерес использование раствор-расплавной методики при получении фторфлогопита из природных слюд: мусковита и флогопита [35]. Кристаллы с размером монообласти до  $1 \text{ см}^2$  были получены из составов (в %): 1) мусковит 67,  $\text{MgF}_2$  33; 2) мусковит 50,  $\text{KF}$  26,  $\text{MgF}_2$  24; 3) флогопит 70,  $\text{KF}$  16,  $\text{MgF}_2$  14. Получить фторслюду из мусковита во флюсах,

не содержащих магния, не удалось вследствие неустойчивости структуры фтормусковита. Присутствие магния в растворе стимулировало кристаллизацию фторфлогопита. Проведенный синтез показал возможность использования некondиционнoй природной слюды как сырья для получения фторфлогопита.

Раствор-расплавный метод имеет определенные недостатки. Во-первых, растворитель является основной неструктурной примесью, в больших количествах входящей в кристаллы и не позволяющей во многих случаях получать бездефектные кристаллы слюды. При проведении кристаллизации путем медленного охлаждения число центров слюдообразования велико. Вследствие разницы плотностей слюды и раствора кристаллы слюды часто опускаются на дно тигля, где их рост прекращается из-за недостатка питания. При высоком содержании фторфлогопита в растворе-расплаве образуется поликристаллический агрегат из разноориентированных пластин слюды (рис. 5) с дефектами, присущими расплавному кристаллизации. При спонтанной кристаллизации размер получаемых кристаллов обычно не превышает первых сантиметров. Проведение кристаллизации на затравку из раствора-расплава затруднено частичным разложением затравки и невозможностью создания необходимых температурных условий на фронте кристаллизации.

*Кристаллизация фторслюд в присутствии элементов, замещающих калий.* Экспериментальное изучение кристаллизации фторслюд проводилось с шихтами типа фторфлогопита, в которых калий замещался другими элементами Me по схемам изовалентного  $(\text{Me}_x\text{K}_{1-x})\text{Mg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$  или гетеровалентного  $(\text{Me}_x\text{K}_{1-x})\text{Mg}_3\text{X} \times [\text{Al}_{1+x}\text{Si}_{3-x}\text{O}_{10}]\text{F}_2$  изоморфизма ( $x$  — коэффициент при замещающем коэффициенте). Активность элементов Me к замещению калия в кристаллах слюды характеризуется коэффициентом сокри-

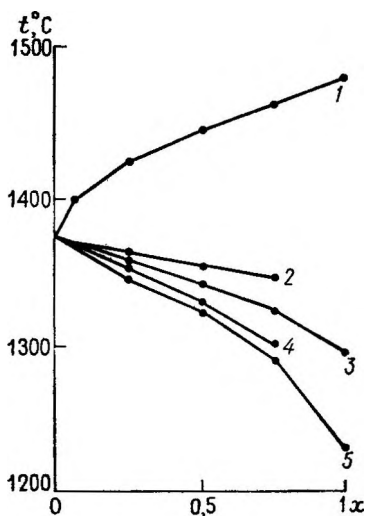


Рис. 6. Зависимость температуры плавления шихты от содержания изоморфной примеси:

1 — Ba; 2 — Cs; 3 — Sr; 4 — Ca; 5 — Na

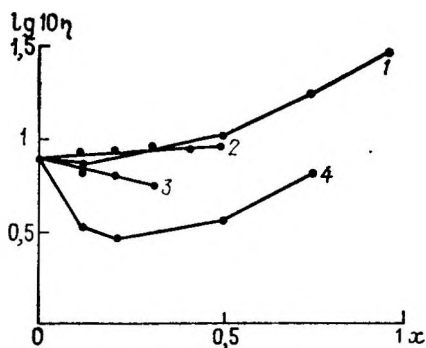


Рис. 7. Зависимость вязкости расплава от содержания изоморфной примеси:

1 — Sr; 2 — Na; 3 — Ca; 4 — Ba. Вязкость измерена при 1380 °C (1–3) и 1450 °C (4)

сталлизации (замещения)  $k$ , равным  $(\text{Me/K})_{\text{слюда}}/(\text{Me/K})_{\text{шихта}}$ . Влияние изоморфных элементов на рост кристаллов слюды можно оценить путем сравнения величин, совершенства и выхода кристаллов в опытах с шихтой, содержащей изоморфные элементы, и «нормальным» фторфлогопитом, проведенных в одинаковых температурных условиях [2].

Составы  $\text{Na}_x\text{K}_{1-x}$ . Введение Na снижает температуру плавления шихты (рис. 6) и увеличивает вязкость расплава (рис. 7). При замене более 10 % K на Na в расплаве происходит расслаивание, проявляющееся в зональности слюдяных слитков. При ликвации Na-содержащих расплавов верхний слой обогащен  $\text{SiO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , а нижний слой с меньшей вязкостью содержит больше  $\text{MgO}$  и соответствует наиболее слюдоносной зоне в кристаллическом слитке. Макроликвация приводит к необратимому нарушению однородности расплава, что ухудшает кристаллизацию слюды при замене калия на ионы меньшего размера. Активность Na к внедрению в структуру фторфлогопита и его влияние на рост кристаллов слюды зависят от соотношения Na и K в расплаве. При кристаллизации расплавов, где Na (в виде NaF) добавлялся в избытке (до 8 %) к составу калиевого фторфлогопита, Na в основном аккумулировался в примесях типа стеклофазы и  $\text{NaMgF}_3$ . Натрий интенсивно захватывается кристаллами слюды при недостатке калия в расплаве, причем в этом случае его отрицательное влияние на образование кристаллов очень заметно. Для составов 0,1–0,25 моль  $\text{Na}_2\text{O}$  на 1 моль слюды слюдяные блоки образованы мелкокристаллической чешуйчатой слюдой с равномерно распре-

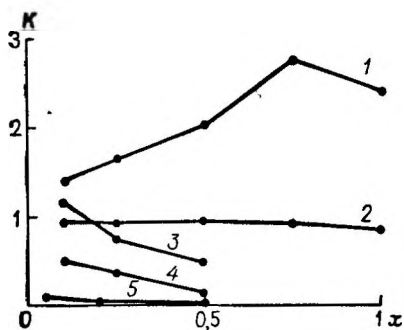


Рис. 8. Зависимость коэффициента сокристаллизации  $k$  изоморфного катиона с калием от содержания в исходной шихте Ba(1), Na(2), Cs(3), Sr(4), Ca(5)

честве элемента, дополняющего калий до стехиометрического соотношения с другими компонентами фторфлогопита, отрицательно отражается на выходе и размерах кристаллов слюды.

Составы  $Cs_xK_{1-x}$  и  $Rb_xK_{1-x}$ . По своему воздействию на характер плавления шихты и кристаллизацию слюды Rb близок к Cs. Цезийсодержащие слюдяные шихты при плавлении в открытом тигле разлагаются с образованием поллуцита. Введение Cs в шихту снижает температуру ее плавления (см. рис. 6). При избытке Cs в количестве 3 % к стехиометрии калиевого фторфлогопита Cs аккумулируется слюдой лучше, чем K (коэффициент сокристаллизации 1,20; см. рис. 8). Замещение в таком количестве не оказывает заметного влияния на величину и форму кристаллов. При замене в расплаве половины K на Cs размеры кристаллов слюды заметно (в 3—5 раз) уменьшаются. При этом активность изоморфного вхождения цезия в слюду снижается и одновременно возрастает количество цезия, концентрирующегося в виде стекловидных прослоек между пластинками слюды. Ионы рубидия, в отличие от ионов цезия, способны входить в кристаллы слюды в больших количествах (до 0,25 моль  $Rb_2O$  на 1 моль слюды), не ухудшая их роста.

Составы  $Ca_xK_{1-x}$ . Введение Ca сверх стехиометрии калиевого фторфлогопита, а также изоморфное замещение по схеме  $Ca^{2+}Al^{3+} \rightarrow K^+Si^{4+}$  ведут к снижению температуры плавления шихты (см. рис. 6) и уменьшают вязкость расплава (см. рис. 7). Для составов, соответствующих формульному коэффициенту  $x$ , равному 0,2 и более, условия роста кристаллов слюды ухудшаются из-за ликвиции расплава. В чистых пластинках слюды, полученной из Ca-содержащих расплавов, количество Ca очень незначительно, т. е. коэффициент сокристаллизации во фторфлогопите близок к нулю (см. рис. 8). Небольшие количества Ca в расплаве (1—3 %) облегчают кристаллизацию слюды в результате снижения вязкости рас-

деленной стеклофазой. При содержании 0,3—0,5 моль  $Na_2O$  кристаллические блоки имеют зональное строение: в верхней зоне содержатся отдельные чешуйки слюды, а в нижней, более слюдоносной зоне, мелкопластинчатая слюда чередуется с форстеритом и периклазом.

Коэффициент сокристаллизации для составов с недостатком калия изменяется незначительно (рис. 8), при содержании калия в шихте, близком к стехиометрии, коэффициент сокристаллизации для Na уменьшается в 4—5 раз. Таким образом, введение в исходную шихту натрия в качестве

плава. При кристаллизации Са концентрируется в примесях, представленных стеклофазой и флюоритом.

Составы  $\text{Sr}_x\text{K}_{1-x}$ . Гетеровалентное замещение К на Sr приводит к снижению температуры плавления шихты (см. рис. 6) и значительно увеличивает вязкость расплава (см. рис. 7). С увеличением концентрации Sr в расплаве рост кристаллов слюды затрудняется, что, по-видимому, вызвано резким увеличением вязкости расплава. Полная замена К на Sr приводит к образованию микрочешуйчатой слюды, определяемой только рентгеноспектрально. Коэффициент сокристаллизации (см. рис. 8) с увеличением содержания Sr в расплаве уменьшается. Наличие стронция в слюдах увеличивает твердость кристаллов и показатели преломления.

Составы  $\text{Ba}_x\text{K}_{1-x}$ . Барий активно замещает калий во фторфлогопите по схеме  $\text{Ba}^{2+}\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{K}^{+}\text{Si}^{4+}$  и заметно влияет на температуру плавления шихты (см. рис. 6) и вязкость расплава. По сравнению с кристаллами калиевого фторфлогопита кристаллы барийсодержащих слюд вырастают более толстыми, но имеют меньшие размеры в плоскости (001). Количество примесей в блоках (стеклофаза, форстерит) не превышает 5 % во всем ряду замещений К на Ba. Барийсодержащие слюды хорошо кристаллизуются в области составов с  $x < 0,5$ , образующих расплавы, имеющие меньшую вязкость, чем расплав калиевого фторфлогопита (см. рис. 7). Чисто бариевые слюдяные расплавы характеризуются большей вязкостью.

Число атомов К во фторфлогопите, которое может быть замещено Na, Ca, Sr, Cs или Rb, без ухудшения условий образования и роста кристаллов слюды колеблется от нескольких сотых (Na, Ca) до 0,5 (Rb) формульных единиц. Наиболее легко и полно К замещается близким по размеру ионом  $\text{Ba}^{2+}$  ( $k > 1$  во всем интервале замещений). Активность вхождения изоморфных элементов Cs (Rb), Sr и Ba зависит от их количества в расплаве, причем характер этой зависимости для разных элементов неодинаков. Для Na и Ca коэффициент сокристаллизации изменяется незначительно во всем ряду замещений. Для составов, в которых изоморфная примесь по отношению к К имеет значения коэффициента сокристаллизации меньше единицы, температура плавления ниже, чем калиевого фторфлогопита.

*Кристаллизация бариевых слюд из раствора-расплава.* Трудность получения бариевых слюд состоит в том, что температура плавления слюды  $\text{BaMg}_3[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_{10}]\text{F}_2$  составляет  $1485 \pm 5$  °С. Это значительно усложняет подбор материала тигля и нагревателей и контроль за проведением кристаллизации. Поэтому представляет интерес исследование кристаллизации бариевых слюд из раствора в расплаве низкотемпературных плавней. Для получения термостойких слюд из раствора в расплаве необходимо, чтобы растворитель не содержал катионы Li и Na. При выборе растворителя предпочтение отдавалось системам с элементами, которые входят в структуру слюды.

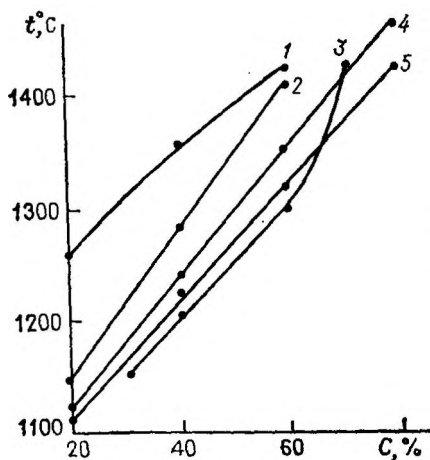


Рис. 9. Зависимость растворимости  $C$  бариевого фторфлогопита в расплаве эвтектических смесей от температуры:  
 1 —  $\text{BaF}_2\text{—CaF}_2$ ; 2 —  $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$ ; 3 —  $\text{KF—BaF}_2$ ; 4 —  $\text{KF—AlF}_3$ ; 5 —  $\text{MgF}_2\text{—CaF}_2$

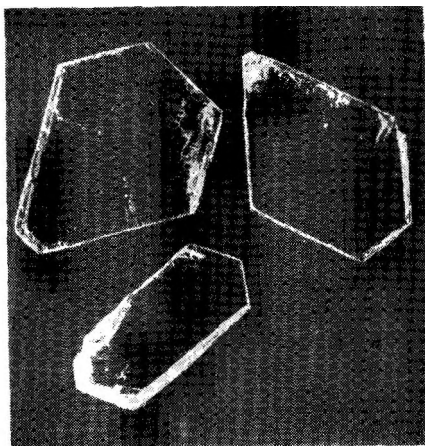


Рис. 10. Кристаллы бариевого фторфлогопита, выращенные из раствора в расплаве фторидов. Нат. вел.

В системе  $\text{BaF}_2\text{—MgF}_2$  имеется эвтектический состав с температурой плавления  $912^\circ\text{C}$ , в системе  $\text{KF—AlF}_3$  — состав с температурой  $580^\circ\text{C}$ . Значительная концентрация в расплаве алюминия должна способствовать замещению калия на барий по схеме  $\text{K}^+\text{Si}^{4+}\rightarrow\text{Ba}^{2+}\text{Al}^{3+}$ . Этот же состав представляет интерес для получения раствор-расплавным методом чисто калиевого фторфлогопита. Эвтектический состав в системе  $\text{KF—BaF}_2$  плавится при  $750^\circ\text{C}$ . Несмотря на то что в составе систем  $\text{KF—AlF}_3$  и  $\text{KF—BaF}_2$  имеется калий, можно ожидать, что из раствора бариевой слюды в расплаве этих систем будет выделяться слюда, содержащая в межпакетном слое преимущественно барий. Известно, что в структуру слюды барий входит более активно, чем калий, во всем интервале замещений. В системе  $\text{MgF}_2\text{—CaF}_2$  имеется эвтектический состав, плавящийся при  $945^\circ\text{C}$ . В присутствии калия и магния кальций входит в кристаллы слюды в незначительной степени. Небольшие добавки  $\text{MgF}_2$  и  $\text{CaF}_2$  снижают вязкость расплава и улучшают кристаллизацию слюды. В системе  $\text{BaF}_2\text{—CaF}_2$  эвтектический состав имеет минимальную температуру ликвидуса  $1277^\circ\text{C}$ .

Растворимость чисто бариевого фторфлогопита в приведенных выше фтористых соединениях определялась визуально — политермическим методом и с помощью контрольных заливок. Все использованные смеси фторидов растворяют бариевую слюду. Наибольшей растворяющей способностью обладают расплавы эвтектик  $\text{MgF}_2\text{—CaF}_2$ ,  $\text{KF—BaF}_2$ ,  $\text{KF—AlF}_3$  (рис. 9): в них при  $1400^\circ\text{C}$

Таблица 2

Фазовый состав слитков при кристаллизации бариевого фторфлогопита Ва-Фрh из раствора-расплава

Состав шихты, %	Фазовый состав слитка, (%)	Кристаллохимическая формула слюды
60BaFPh + 20,8MgF <sub>2</sub> + 19,2CaF <sub>2</sub>	Слюда, кристаллы до 10×10×2 мм (60); селлант и амфорное вещество (40)	Ba <sub>1,00</sub> Mg <sub>2,90</sub> Al <sub>0,10</sub> [Al <sub>2,29</sub> Si <sub>1,88</sub> O <sub>10</sub> ](O <sub>0,14</sub> F <sub>1,88</sub> )
60BaFPh+8,4KF+31,6BaF <sub>2</sub>	Слюда, кристаллы до 10×10×2 мм (60); фториды бария (30); санидин (10)	K <sub>0,11</sub> Ba <sub>1,05</sub> Mg <sub>2,84</sub> Al <sub>0,09</sub> [Al <sub>2,10</sub> Si <sub>1,90</sub> O <sub>10</sub> ]F <sub>2,08</sub>
60BaFPh+18,4KF+21,6AlF <sub>3</sub>	Слюда, кристаллы до 10×10×2 мм (60); калиевый криолит (40) и AlF <sub>3</sub>	K <sub>0,12</sub> Ba <sub>1,22</sub> Mg <sub>2,81</sub> Al <sub>0,12</sub> [Al <sub>2,12</sub> Si <sub>1,88</sub> O <sub>10</sub> ]F <sub>2,02</sub>
50BaFPh + 7,5MgF <sub>2</sub> + 42,5BaF <sub>2</sub>	Слюда, кристаллы до 5×5×1 мм (50); фториды бария и амфорное вещество (50)	Ba <sub>1,06</sub> Mg <sub>2,90</sub> Al <sub>0,22</sub> [Al <sub>2,08</sub> Si <sub>1,92</sub> O <sub>10</sub> ](O <sub>0,48</sub> F <sub>1,52</sub> )
60BaFPh+20CaF <sub>2</sub> +20BaF <sub>2</sub>	Слюда, кристаллы до 8×6×1 мм (60); бурое амфорное вещество (40)	Ba <sub>1,25</sub> Mg <sub>2,98</sub> Al <sub>0,12</sub> [Al <sub>2,06</sub> Si <sub>1,84</sub> O <sub>10</sub> ](O <sub>0,16</sub> F <sub>1,84</sub> )
60BaFPh + 15,2AlF <sub>3</sub> + 24,8BaF <sub>2</sub>	Слюда (5); цельзман (50); селлант (40); корунд (5)	Ba <sub>1,14</sub> Mg <sub>2,85</sub> Al <sub>0,14</sub> [Al <sub>2,16</sub> Si <sub>1,84</sub> O <sub>10</sub> ](O <sub>0,04</sub> F <sub>1,88</sub> )

растворяется около 70 % слюды. На основе данных по растворимости были выбраны составы шихт для получения кристаллов слюды в режиме медленного охлаждения (2—3 °C/ч) тиглей с расплавом от температуры 1400 до 1100 °C. Характеристика фазового состава полученных слитков приведена в табл. 2. Особенность всех слитков заключается в наличии в них толстого придонного слоя, состоящего из мелких кристаллов слюды. Слюда — первая твердая фаза, выделяющаяся в системах с растворителем при снижении температуры. Вследствие разницы плотностей бариевой слюды и расплава растворителя кристаллы слюды опускаются на дно тигля, где их рост прекращается из-за недостатка ростового материала. Мелкокристаллические образования слюды наблюдаются и на боковой поверхности слитков в виде тонких пластин с четко выраженным геометрическим отбором, в результате которого образуется несколько относительно крупных кристаллов. Лучшие кристаллы встречаются в центральной части слитка в виде единичных ограненных пластин (рис. 10).

Кристаллы калиево-бариевой слюды с замещением до 30 % калия на барий могут быть синтезированы при использовании стального тигля. С этой целью в шихту сверх стехиометрии вводят фторид кальция, небольшие количества (3—5 %) которого снижают температуру плавления и вязкость расплава. Так, температура плавления шихты, содержащей 0,2 моль BaO на 1 моль слюды, уменьшается с 1410 до 1390 °C при добавке 3 % CaF<sub>2</sub>. По данным химического анализа проб расплава общей высотой 120 см, отобранных с разной глубины сразу после плавления шихты, содержащей 0,2 моль BaO и 0,4 моль K<sub>2</sub>O на 1 моль слюды, установлено, что расплав неоднороден по химическому составу: верхние слои обогащены калием, фтором и кремнием, нижние — железом, магнием, алюминием (табл. 3). Барий и кальций распределены в таком расплаве сравнительно равномерно. Со временем барий

Таблица 3

Химический состав (в %) проб расплава и кристаллов калиево-бариевой слюды

Компоненты	Пробы расплава, взятые с глубины			Чистые кристаллы слюды, отобранные по высоте слитка			Теоретический состав
	10 см	60 см	110 см	10 см	60 см	110 см	
SiO <sub>2</sub>	37,15	37,10	36,90	37,45	38,10	37,75	38,10
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,14	13,24	13,38	14,36	14,52	13,90	13,83
MgO	28,00	28,22	28,98	28,35	28,40	28,56	27,44
CaO	0,14	0,20	0,16	—	—	—	—
K <sub>2</sub> O	9,10	8,78	8,23	8,11	8,23	8,66	8,61
BaO	5,90	5,82	5,98	5,42	4,96	4,24	7,02
П. п. п.	0,50	0,75	0,75	1,30	0,90	1,85	—
F	9,62	9,36	9,32	8,80	7,84	8,60	8,61
O=F <sub>2</sub>	4,05	3,94	3,90	3,60	3,30	3,62	3,61

как наиболее тяжелый компонент концентрируется в придонной части. Дальнейшей концентрации бария способствует кристаллизационная дифференциация, происходящая в результате опускания образовавшихся в верхней части расплава кристаллов слюды, более тяжелых, чем обедненный барием расплав вокруг них. Вследствие этого в разных частях тигля образуются кристаллы слюды с разным содержанием бария. Количество примесей в слитке не превышает 7 %, примеси представлены форстеритом, стеклофазой, фторидами и сосредоточены между пачками кристаллов слюды. В придонной части слитка резко возрастает доля стеклофазы темно-зеленого цвета. Коэффициент распределения отдельных элементов между примесями и слюдой составляет:  $K_2O$  1,2—1,5;  $BaO$  0,5;  $F$  1,2—2. Кальций в процессе кристаллизации слюды концентрируется в остаточном расплаве и образует твердые фазы флюорита и комплексных фторидов после кристаллизации бариевой слюды. В кристаллах калий-бариевого фторфлогопита химическим анализом кальций не обнаружен.

*Кристаллизация фторфлогопита в присутствии элементов, замещающих магний.* В практическом отношении интересны работы по синтезу слюд, не уступающих по основным свойствам «нормальному» фторфлогопиту и обладающих другими характеристиками, например интенсивной окраской. К таким слюдам относятся титан- и ванадийсодержащие фторфлогопиты, которые по температуре плавления, плотности и кристаллохимическим параметрам близки к фторфлогопиту без примесей.

Титансодержащий фторфлогопит. В зависимости от формы введения в шихту и условий синтеза титан входит в структуру слюды в октаэдры по схемам гетеровалентного ( $TiO_2 \rightarrow MgF_2$  и  $Ti^{3+}O^{2-} \rightarrow Mg^{2+}F^-$ ) и гомовалентного ( $Ti^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ ) изоморфизма. Кроме того, часть титана гомовалентно замещает в тетраэдрическом слое кремний ( $Ti^{4+} \rightarrow Si^{4+}$ ) и алюминий ( $Ti^{3+} \rightarrow Al^{3+}$ ). Фторфлогопит, содержащий  $Ti^{4+}$  как в октаэдрической, так и в тетраэдрической координации, бесцветный. С ионами  $Ti^{3+}$  в октаэдрической координации связаны широкая полоса оптического поглощения с максимумом 750 нм и синяя окраска фторфлогопита.

Титан ограниченно входит в структуру фторфлогопита, поэтому добавки в слюдяную шихту соединений титана более 5 % ухудшают кристаллизацию вследствие образования примесных титансодержащих минералов. Введение оксидов титана снижает температуру плавления шихты фторфлогопита, что характерно для изоморфных примесей с коэффициентом сокристаллизации, меньшим 1. Титансодержащие слюдяные расплавы заметно расслаиваются, что впоследствии отражается на химическом составе продуктов кристаллизации.

В распределении компонентов в слитке, полученном из шихты фторфлогопита с добавкой 4 %  $TiO_2$  (табл. 4), выявлены определенные закономерности. Сверху вниз по слитку как в кристаллах, так и в средней пробе наблюдается уменьшение содержания фтора.



Таблица 4

Химический состав (в %) проб, отобранных по высоте слитка титаносодержащего фторфлогопита

Компоненты	Высота отбора пробы, см		
	10	60	110
SiO <sub>2</sub>	43,10 (37,30)*	43,20 (37,00)	42,20 (41,15)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	13,65 (3,74)	13,71 (5,06)	14,74 (9,75)
TiO	0,13 (0,48)	0,08 (0,32)	0,07 (0,19)
Ti <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22 (1,11)	0,13 (1,78)	0,10 (1,97)
TiO <sub>2</sub>	2,40 (6,13)	1,95 (5,93)	1,50 (5,18)
MgO	28,02 (44,38)	28,18 (41,80)	27,18 (30,90)
K <sub>2</sub> O	9,85 (3,57)	9,28 (4,07)	9,86 (6,60)
П. п. п.	0,30 (0,10)	0,10 (0,20)	0,20 (0,10)
F	3,51 (5,10)	5,20 (6,20)	7,28 (6,28)
O = F <sub>2</sub>	1,13 (2,15)	2,19 (2,61)	3,06 (2,64)

\* В скобках — значение для средней пробы.

Соотношение содержания титана в расплаве и кристаллах близко к 2.

Коэффициенты распределения титана между примесями и кристаллами составляют  $Ti^{2+}$  2,5—4;  $Ti^{3+}$  5—20;  $Ti^{4+}$  2,5—3,5. Указанные величины коэффициента распределения не учитывают соотношения массы кристаллов слюды и примесей. Сверху вниз по слитку увеличивается содержание титана как в кристаллах, так и в средней пробе, причем возрастает интенсивность окраски кристаллов, обусловленная содержанием  $Ti^{3+}$ . Слюда обладает резко выраженным плеохроизмом: *Ng* — коричнево-желтая, *Nm* — голубая. С изменением окраски слюды наблюдается некоторое уменьшение показателя преломления  $n_g$ ; темно-синия — 1,564; синия — 1,560; голубая — 1,558; золотистая — 1,554; бурая — 1,552 ÷ 1,550.

Примесные фазы в слитке составляют не более 3%. Среди обычных для фторфлогопита примесных минералов (хондрит, норбергит) отмечены рутил, титановая шпинель  $MgTi_2O_5$  и титаносодержащий кордисрит. Наиболее характерный примесный минерал для титановой слюды — титановая шпинель, черные непрозрачные кристаллы которой в виде игл и тетрагональных призм обычно распространены по всему слитку.

Ванадийсодержащий фторфлогопит. Слюда, содержащая ванадий, имеет оливковый цвет в тонких пластинках и золотисто-коричневый — в пакетах кристаллов фторфлогопита. Она обладает ярко выраженным плеохроизмом: *Ng* — коричнево-бурый, *Nm* — буровато-зеленый. В скрещенных николях слюда имеет аномальные интерференционные окраски: яблочно-зеленая — сине-фиолетовая. По этим оптическим свойствам синтетическая ванадиевая слюда близка к редкой природной ванадиевой слюде —

роскоэлиту. Угол  $2V$  составляет  $5-10^\circ$ ; показатели преломления:  $n_g = 1,552-1,558$ ,  $n_m = 1,535-1,547$ .

Ванадий замещает магний в октаэдрической координации  $V^{2+} \rightarrow Mg^{2+}$ , что не требует компенсации заряда. С ионами  $V^{2+}$  связаны дихроничные полосы оптического поглощения с максимумами  $410 \rightarrow 420$  и  $640 \rightarrow 660$  нм, а также желто-зеленая окраска фторфлогопита.

В шихту ванадий вводится обычно в виде  $V_2O_5$ , при этом температура плавления шихты снижается. Избыток ванадия в расплаве сверх количества, способного изоморфно войти в слюду ( $2-4\%$   $V_2O_5$ ), вызывает уменьшение размеров и скручивание кристаллов фторфлогопита. В слитках ванадисвой слюды кроме кристаллов оливкового цвета встречаются небольшие ( $0,5 \times 0,5$  см) чешуйки слюды сиренево-малинового цвета. Эта слюда также обладает плеохроизмом:  $Ng$  — розовая,  $Nm$  — желтая; интерференционные окраски яблочно-зеленые и розовато-сиреневые. Угол  $2V$  составляет  $2-3^\circ$ ; показатели преломления:  $n_g = 1,550$ ,  $n_m = 1,534$ . Сиреневая окраска и две полосы оптического поглощения с максимумами  $520$ ,  $560$  нм в первой и  $750$ ,  $810$  нм во второй полосе объясняются присутствием ионов  $V^{3+}$  в октаэдрической координации. В слитках кроме обычных для фторфлогопита примесей присутствует стекло, изумрудно-зеленый цвет которого и высокий показатель преломления ( $n = 1,564-1,576$ ) обусловлены присутствием ванадия.

## Выращивание кристаллов из расплава

Методы получения кристаллов искусственной слюды из расплавов наиболее детально изучены и используются при промышленном синтезе слюды фторфлогопита. Разработаны две большие группы способов: без применения затравочного кристалла и кристаллизация на затравку, синтезированную предварительно при гетерогенной кристаллизации слюдяного расплава.

### Гетерогенная кристаллизация

Широкое распространение синтеза фторслюды без затравки обусловлено как отсутствием природных затравок, так и относительной технической простотой его осуществления. Кроме того, в случае кристаллизации большой массы слюдяного расплава применение затравочного кристалла малоэффективно из-за неточности методов определения готовности расплава к кристаллизации.

**Спонтанная кристаллизация.** Гетерогенная кристаллизация расплава массой свыше нескольких килограммов происходит в условиях заметного расслоения фторсиликатного расплава. Влияние макронеподнородности расплава на характер его кристаллизации особенно ясно проявилось при термографических исследованиях. Изучение кристаллизации расплава в герметичных тиглях при перегреве выше температуры плавления шихты ( $1380^\circ\text{C}$ )

показало, что: 1) повышение величины переохлаждения пропорционально возрастанию величины перегрева расплава; 2) с увеличением времени выдержки расплава при данном перегреве возрастает величина переохлаждения, причем при больших выдержках (более 60 ч) величина переохлаждения существенно не изменяется. Полученные данные объясняются разложением фторсиликатного расплава.

Для исследования влияния неоднородности расплава фторфлогопита на температуру его кристаллизации была определена температура начала кристаллизации  $t_{н.кр.}$  расплава массой 100 кг по термопарам, установленным в разных местах боковой поверхности тигля. С этой целью печь с тиглем, находящимся в изотермической зоне, временно отключалась, и по показаниям каждой из термопар строились зависимости  $t_{н.кр.}$  от времени. Установлено, что расхождение между значениями  $t_{н.кр.}$ , найденными по термопарам, расположенным на одном уровне по высоте тигля, не превышало 7 °С, разница же в величинах  $T_{н.кр.}$  по термопарам, находящимся на разных высотах, достигала 40 °С. Таким образом, несмотря на равномерное охлаждение всего расплава, кристаллизация начинается со дна, а затем сверху тигля, что приводит к встречному росту кристаллов как в вертикальном направлении, так и с боковой поверхности тигля к его центру.

На практике использовались разные варианты охлаждения: 1) равномерное всего расплава; 2) снизу тигля; 3) сверху тигля. При выборе оптимальной методики охлаждения необходимо учитывать особенности структуры расплава и его кристаллизации. Размер выращенных кристаллов слюды существенно зависит от скорости охлаждения расплава. Так, при охлаждении со скоростью 1—2 °С/сут можно получить пластины слюды, соизмеримые с размерами тигля. При быстром охлаждении, например, при изготовлении литых изделий из фторслюды, образуется мелкозернистая слюдяная структура.

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

Малая способность слюдяного расплава к стеклованию указывает на пониженную энергию активации структурных преобразований при подготовке процесса кристаллизации путем перераспределения и переориентации частиц расплава. Это свидетельствует о близком структурном соответствии расплава и кристалла.

Результат массовой кристаллизации в стесненных условиях роста — образование агрегата из хаотично расположенных мелких

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

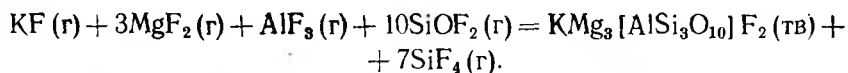
Рост кристаллов слюды из расплава определяют температура и концентрация. Переохлаждение определяет начальную термодинамическую готовность всего расплава к кристаллизации и опосредует пересыщение расплава готовыми к агрегации комплексами. Рост отдельного кристалла происходит в условиях локального пересыщения. Растущий кристалл, отесняющий в расплаве примеси, в условиях вязкой среды может оказаться в какой-то момент лишенным подпитки строительным материалом. Со временем он получает локальный доступ к питающей среде и начинается мощный выброс ветвей дендрита, которые, смыкаясь, изолируют примеси в микротрещинах. Наличие в расплаве слоев различного химического состава и большого количества разного рода примесей приводит к выделению кристаллов фторслюды в достаточно широком температурном интервале (30—40 °C), что характерно для кристаллизации из раствор-расплавных систем. С этой точки зрения многокомпонентный расплав фторфлогопита — это раствор сложного состава, содержащий растворенные примеси.

На заключительной стадии расплавной кристаллизации в более холодных верхних частях тигля или газосливной трубки при температуре 1280—1320 °C обычно происходит кристаллизация фторфлогопита из газовой фазы. Качественная характеристика продуктов кристаллизации из газовой фазы, выделяющейся из расплава, свидетельствует о выносе всех слюдообразующих компонентов. Слюда образует розетковидные друзы из тонких пластинок гексагональной формы. Встречаются отдельные кристаллы размером до 5 см<sup>2</sup>. Пластины обычно деформированы и имеют явно выраженное дислокационное строение.

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

Изучение кристаллизации из газовой фазы такого сложного кристалла, как фторфлогопит, представляет интерес для понимания механизма переноса элементов в парах. Отмечается высокая

электропроводность паров фторсиликатного расплава, что свидетельствует о переносе вещества в виде ионов и заряженных радикалов. Транспорт металлов происходит в форме летучих фторидов, особое значение имеет перенос кремния в виде оксифторида  $\text{SiOF}_2$ , устойчивость которого выше устойчивости тетрафторида  $\text{SiF}_4$ . Перенос вещества и образование фторфлогопита из газовой фазы можно описать с помощью общей химической реакции



Способу гетерогенной кристаллизации фторфлогопита при медленном охлаждении массы расплава присущ ряд существенных недостатков, которые обуславливают спонтанность процесса и, как следствие, низкую воспроизводимость результатов: 1) большое и нерегулируемое число центров кристаллизации, возникающих на дне тигля, если кристаллизация проводится снизу вверх, или на поверхности расплава при охлаждении его сверху; 2) вогнутый вид изотермической поверхности кристаллизации, определяемый тем, что отвод тепла ведется от периферии (нагревателей) к центру, в результате чего преимущественным является направление роста кристаллов от боковой поверхности тигля к его оси, что не соответствует условиям получения крупных кристаллов слюды. Такой же направленности растущих кристаллов способствует значительный теплоотвод по стенкам металлического тигля. Даже при направленном отводе тепла от дна тигля тепловые потоки через нарастающий слой кристаллов и по стенкам тигля будут близкими по величине, следовательно, и ориентироваться плоскостью максимального отвода тепла (001) кристаллы будут как от дна, так и от стенки тигля; 3) массовая кристаллизация вызвана высокой скоростью отвода тепла; 4) малый градиент температуры по высоте расплава ( $0,3^\circ\text{C}/\text{см}$ ), который может быть создан без перегрева расплава.

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

*Направленная кристаллизация.* Ограничение спонтанности процесса кристаллизации фторслюды, увеличение размеров и выхода монокристаллов достигаются созданием условий для их направленного роста из ограниченного числа центров при выпуклой изотермической поверхности кристаллизации и регулируемом отводе тепла, позволяющем выращивать монокристаллы с постоянной скоростью.

Метод зонной плавки обеспечивает получение кристалла, непрерывно растущего по направлениям наиболее быстрого роста без предварительного введения затравки. Шихту фторфлогопита загружают в трубчатую секцию, которую протягивают снизу

в печи с вертикальным температурным градиентом. При спонтанном зарождении слоистых кристаллов в трубчатом контейнере наиболее быстро растут кристаллы, ориентированные плоскостью спайности в направлении градиента температуры, т. е. вертикально. При этом кристалл как бы вытягивается из зоны расплава, причем процессы кристаллизации и плавления шихты происходят одновременно. Кристалл, растущий сверху расплава, защищает его от испарения фторидов, что создает условия для получения слюды из однородного расплава. В зависимости от степени дисперсности исходной шихты заполнение контейнера может изменяться от 30 до 98 %. Указанный способ с перемещением вверх наиболее эффективен при высоком коэффициенте заполнения. При кристаллизации в контейнере, частично заполненном расплавом, образуется кристалл, занимающий лишь часть пространства над расплавом, поэтому растворенные газы выделяются в пустоты между кристаллами. Скорость подъема должна соответствовать скорости стабильного роста кристаллов и зависеть от заполнения и размеров контейнера. При скорости протяжки 1 мм/ч в контейнере диаметром 3 см и длиной 80 см с заполнением 95 % были получены монокристалльные ленты фторфлогопита длиной до 30 см. Зона геометрического отбора затравки в этом случае составила 15—20 см. Основные дефекты в кристаллах — газовые пузырьки.

По принципу действия выделяют три группы устройств для локального и направленного отвода тепла. К первой относятся холодильники с газовым или жидкостным теплоносителем, помещенные непосредственно в расплав. Вторую группу составляют устройства, работающие по принципу теплового короткого замыкания. С их помощью создается локальное переохлаждение в ограниченной и заданной области расплава, где и начинается кристаллизация. Дальнейшее разрастание кристаллов проводится путем уменьшения мощности тока на нагревателе, находящемся в непосредственной близости от места отвода тепла. Таким теплопроводом может быть металлический стержень, опущенный в расплав или подведенный к тиглю в специально для этого предназначенном месте. К третьей группе относятся устройства, сочетающие холодильник с теплоотводящим подвижным телом, свободный конец которого погружается в холодильник с постоянной температурой теплоносителя. Устройства первой и третьей групп могут быть использованы для разрастания зародившихся кристаллов путем увеличения расхода теплоносителя или уменьшения расстояния между теплоотводящим телом и поверхностью отвода тепла. Мощность тока на нагревателе печи поддерживается постоянной.

Возможны различные варианты температурного режима синтеза фторфлогопита с использованием донного холодильника. Рассмотрим некоторые из этих вариантов с целью определения скорости снижения температуры печи  $dt/d\tau$  при условии, что фронт кристаллизации перемещается с постоянной скоростью  $s$ .

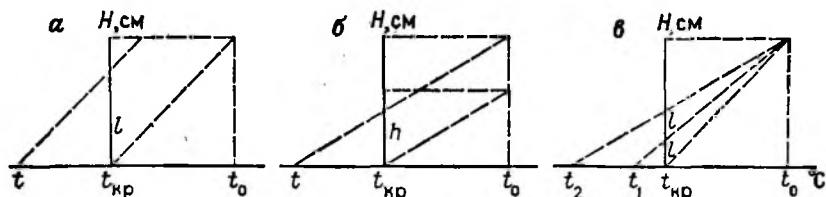


Рис. 11. Температурные условия кристаллизации фторфлогопита (при постоянной величине температурного перепада по высоте тигля  $H$  (а) и в зоне высотой  $h$ , перемещающейся вверх (б), а также при увеличивающемся температурном градиенте (в))

**Вариант 1.** Между холодильником и верхом тигля, заполненного расплавом, создан перепад температуры  $t_0 - t_{кр} = \Delta t_0$  (где  $t_0$  и  $t_{кр}$  — температуры верха расплава и холодильника), который поддерживается постоянным в течение всего времени кристаллизации (рис. 11, а). Пусть за время  $\tau$  температура печи была понижена на  $\Delta t$  °C, в результате чего фронт кристаллизации продвинулся на расстояние  $l = c\tau$ . Тогда  $\Delta t = c\tau$  ( $\Delta t_0/H$ ), где  $H$  — высота тигля и скорость снижения температуры печи  $dt/d\tau = c$  ( $\Delta t_0/H$ ) =  $c \text{ grad } t$ . При выращивании фторфлогопита по методу Стокбаргера монокристаллический рост обеспечивается при скорости перемещения фронта кристаллизации порядка 0,5—1 мм/ч. Без перегрева стального тигля допустимый перепад температуры между верхом тигля и холодильником  $\Delta t_0$  составляет примерно 30 °C, что при  $H=100$  см соответствует  $\text{grad } t = 0,3$  °C/см. Скорость охлаждения расплава  $dt/d\tau$  при этих параметрах составляет 0,015—0,03 °C/ч или 0,35—0,7 °C/сут.

**Вариант 2.** Первоначально перепад температуры создается не по всей высоте тигля, а только в нижней его части высотой  $h$ . Выше этой части температура поддерживается постоянной, а в дальнейшем при перемещении холодильника вверх и уменьшении мощностей нагревателей зона с постоянным градиентом температуры передвигается вверх (см. рис. 11, б). В этом случае при тех же значениях скорости движения фронта кристаллизации скорость охлаждения печи может быть увеличена в  $H/h$  раз. Например, при  $h=30$  см  $dt/d\tau = 1,2—2,5$  °C/сут.

**Вариант 3.** На протяжении большей части процесса синтеза снижение температуры осуществляется холодильником или донным нагревателем, а температура верха поддерживается постоянной (см. рис. 11, в). В этом случае температурный градиент по высоте тигля со временем увеличивается ( $t_1 > t_2$ ). Условие снижения температуры холодильника определяется из равенства  $\Delta t_0/(H-l) = (t_{кр} - t)/l$ , откуда  $t = t_0 - [(\Delta t_0 H)/(H-l)]$ , и скорость снижения температуры холодильника  $dt/d\tau = (\Delta t_0 c H)/(H-l)^2$ . Графики зависимости  $dt/d\tau = f(\tau)$ , рассчитанные для значений  $c = 0,5—1$  мм/ч, представлены на рис. 12. Сложность управления кристаллизацией расплава по этому варианту заключается в необходимости очень медленного снижения температуры на первых

стадиях процесса, что требует прецизионного контроля и регулирования.

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

Перспективы направленной кристаллизации с использованием холодильников связаны с созданием технически более совершенных теплоотводящих устройств и точных приборов регулирования и контроля, которые бы обеспечивали теплоотвод по задаваемой программе, рассчитанной на основе знания температурных полей в тигле.

### *Особенности роста кристаллов из расплава*

Каждому способу кристаллизации фторфлогопита соответствует своя кинетика процесса. В первую очередь должна быть изучена гетерогенная кристаллизация из больших масс расплава как основной способ получения кристаллов слюды. Кинетика изучает скорость процесса в тесной связи с его механизмом. Кинетика дает возможность предсказать, в течение какого времени и каким путем осуществляется процесс.

К основным параметрам кинетики кристаллизации из расплава относятся степень переохлаждения, скорости зародышеобразования и роста кристаллов. Кинетические характеристики кристаллизации фторслюды из расплава определяются совокупностью конкретных условий, включающих: ликвиационные явления во фторсиликатном расплаве, температурные условия, гетерогенный характер зарождения кристаллов, массовую кристаллизацию, кристаллохимические факторы (изоморфизм, анизотропия структурных сил связи и т. д.).

*Степень переохлаждения расплава.* Переохлаждение расплава является важнейшей характеристикой процесса гетерогенной кристаллизации, оно зависит от первых трех из перечисленных выше условий и, в свою очередь, определяет массовую кристаллизацию. Вопрос выявления температурных условий кристаллизации

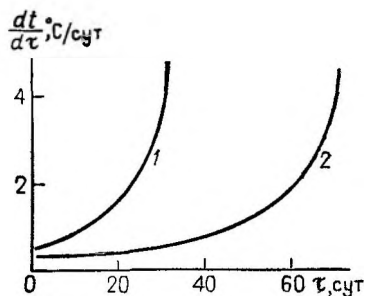


Рис. 12. Зависимость скорости охлаждения  $dt/d\tau$  от времени кристаллизации  $\tau$  при скоростях перемещения фронта кристаллизации 1 мм/ч (1) и 0,5 мм/ч (2)



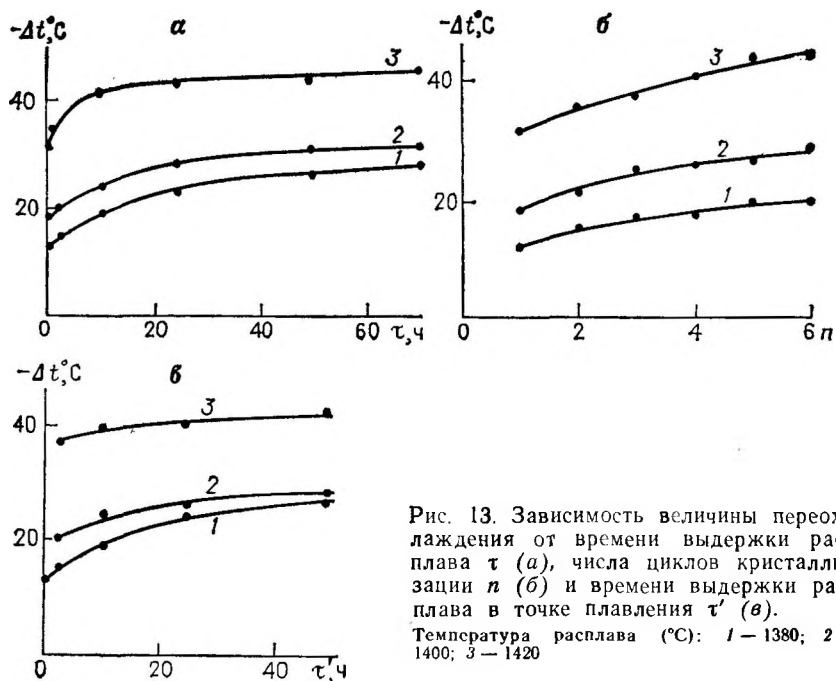


Рис. 13. Зависимость величины переохлаждения от времени выдержки расплава  $\tau$  (*а*), числа циклов кристаллизации  $n$  (*б*) и времени выдержки расплава в точке плавления  $\tau'$  (*в*).

Температура расплава ( $^\circ\text{C}$ ): 1 — 1380; 2 — 1400; 3 — 1420

особенно важен в случае такой сложной системы, как расплав фторслоды, поскольку известно, что перегрев расплава, с одной стороны, приводит к уменьшению вязкости и быстрее гомогенизации, а с другой — вызывает интенсивное разложение расплава (улетучивание и гравитационное расслоение). С целью определения факторов, влияющих на величину переохлаждения, проводилось термографическое исследование кристаллизации расплава, приготовленного из чистого фторфлогопита.

В первой серии опытов изучалась зависимость величины переохлаждения расплава  $-\Delta t$  от величины первоначального перегрева  $+\Delta t$ . Совместно с этим исследовалось влияние продолжительности выдержки расплава при заданном перегреве ( $+\Delta t = \text{const}$ ) на характер изменения величины переохлаждения. Скорость охлаждения тигля с расплавом во всех опытах поддерживалась постоянной. Из анализа результатов термографии (рис. 13, *а*) следует, что: 1) возрастание величины переохлаждения пропорционально росту величины перегрева расплава; 2) с увеличением выдержки расплава при данном перегреве возрастает величина переохлаждения, причем при больших выдержках величина переохлаждения существенно не изменяется. Полученные данные объясняются разложением расплава фторфлогопита, скорость и степень которого зависят от температуры расплава и времени выдержки при данной температуре.

Во второй серии опытов изучалась воспроизводимость результатов по определению величины переохлаждения при разном пе-

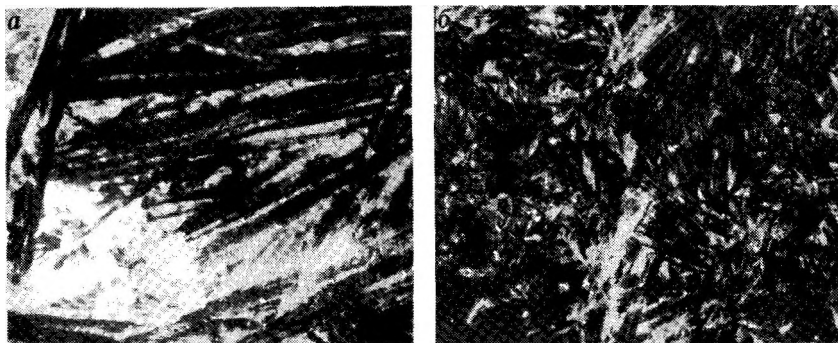


Рис. 14. Микроструктура слитков слюды, полученных из расплава при температуре 1380 °C (а) и 1400 °C (б). Шлиф. Ув. 5

перегреве. Эксперименты ставились на одном и том же расплаве, причем цикл плавление — кристаллизация повторяли многократно. При многократной кристаллизации расплава кроме расслоения в жидкой фазе происходит кристаллизационная дифференциация, что в совокупности приводит к росту величины переохлаждения с увеличением числа циклов кристаллизации (см. рис. 13, б). Кроме того, следует учитывать, что число опытов увеличивает суммарное время выдержки расплава.

В третьей серии опытов изучалось влияние времени выдержки расплава в точке плавления на величину переохлаждения при различной степени первоначального перегрева. Время выдержки расплава при различном перегреве составляло 2 ч, после чего расплав быстро охлаждался до температуры плавления ( $+\Delta t = 0$ ). Пологий характер кривых переохлаждения (см. рис. 13, а) свидетельствует о том, что величина перегрева является определяющим фактором для переохлаждения по сравнению с временем выдержки расплава. Это согласуется с физико-химической точкой зрения: расслоение расплава в первую очередь зависит от его температуры и наиболее интенсивно протекает в первые же часы, т. е. фактор времени играет второстепенную роль.

В кристалломорфологическом аспекте слитки, полученные при разном перегреве расплава, сильно различаются. Слиток из неперегретого расплава составлен секущими друг друга пачками кристаллов, увеличивающимися в размере от периферии слитка к центру (рис. 14, а). Пустот в слитке практически нет, усадочная раковина небольшая. Обычные для слюды примеси (форстерит, хондродит и др.) рассеяны равномерно по всему объему. Слюда проклеена по плоскостям спайности включениями фторидов. Структура слитка, показанная на рис. 14, а, характерна для спонтанной кристаллизации при росте кристаллов со стенок тигля. Слиток, полученный из расплава, перегретого на 20 °C, имеет значительно более мелкозернистую структуру (см. рис. 14, б). Кристаллы сильно деформированы — изогнуты, смяты, перепле-

тены. На поверхности слитка развиты скелетообразные и ячеистые формы вытянутых кристаллов с глубокими полостями (до 1 см) между ними. Количество примесей по сравнению с предыдущим слитком увеличилось. В донной части обнаружены зерна форстерита изометричной и вытянутой формы, кристаллы лейцита. В верхней части из-за обесфторивания затвердевшая масса имеет фарфоровидную структуру. Кристаллизация в случае перегретого расплава имела более спонтанный, массовый характер и худшие результаты по сравнению с неперегретым расплавом. В слитке из расплава, перегретого на 40 °С, невооруженным глазом кристаллы слюды не обнаруживаются. Слиток представляет собой плотную, слабо раскристаллизованную с краев фарфоровидную массу. Кристаллизация в условиях большего переохлаждения носила массовый характер зародышеобразования без разрастания отдельных кристаллов.

Термографические исследования показали, что перегрев способствует расслоению расплава фторфлогопита на летучие и кристаллические компоненты, что приводит к уменьшению количества слюдофазы. Следствием этого является понижение температуры выделения кристаллов фторфлогопита, т. е. увеличение переохлаждения, при достижении определенной величины которого начинается массовая кристаллизация (схватывание) расплава.

Степень переохлаждения слюдяного расплава возрастает с увеличением степени перегрева, времени выдержки, скорости охлаждения, испарения расплава (открытости системы). Условие получения качественных и крупных кристаллов — обеспечение минимально возможного переохлаждения, при котором происходит кристаллизация, т. е. более равновесных условий роста. Поэтому к оптимальным условиям проведения гетерогенной кристаллизации без переохлаждения можно отнести отсутствие перегрева расплава, уменьшение времени выдержки расплава при высокой температуре, проведение направленной кристаллизации при локальном зарождении кристаллов, обеспечение более полного соответствия расплава стехиометрии слюды.

В реальных условиях при синтезе слюды величина переохлаждения составляет не менее 15 °С, что связано со значительным перегревом в 25—30 °С, длительной (несколько суток) выдержкой при высокой температуре и одновременным охлаждением всего расплава.

*Скорость зародышеобразования.* При медленном охлаждении расплава происходит массовая кристаллизация, характеризуемая образованием большого числа центров кристаллизации, ростом в условиях конкуренции при наличии сложных концентрационных и температурных полей. Кинетику фазообразования в этих условиях во многом определяет зародышеобразование.

Структурообразование и скорость зародышеобразования на чужеродной поверхности (стенках тигля) зависят от предварительной тепловой обработки расплава слюды. Перегрев вызы-

вает развитие ликвационных явлений во фторсиликатном расплаве, которые способствуют равномерной высокодисперсной кристаллизации.

Скорость образования зародышей — это число центров кристаллизации, образующихся в единицу времени в единице объема (на единице поверхности). Опытным путем установлено, что тамановская кривая линейной скорости кристаллизации слюды для небольших значений переохлаждения располагается над кривой скорости зародышеобразования.

Образование зародышей на стенках тигля зависит от газовой среды в печи, что связано с влиянием газов на смачиваемость железа слюдяным расплавом. Так, в водородной среде материал тигля хуже смачивается (краевой угол  $\theta$  около  $90^\circ$ ), чем в азоте и аргоне. Это способствует достижению более значительного переохлаждения расплава и более массовому характеру кристаллизации. Чем меньше краевой угол смачивания, тем легче происходит образование зародыша, и уже при  $\theta \sim 45^\circ$  высота потенциального барьера для зарождения на поверхности на порядок меньше, чем для зарождения в объеме. При гетерогенном зарождении кристаллов расплав слюды характеризуется высокой кристаллизационной способностью. Максимальная скорость зародышеобразования по данным подсчета центров кристаллизации (сферолитов) в образцах, полученных в условиях переохлаждения на несколько десятков градусов, составляет примерно 100 зародышей на  $1 \text{ см}^2$  поверхности в течение 1 с.

При медленной кристаллизации из больших объемов слюдяного расплава на  $1 \text{ см}^2$  поверхности стенок тигля образуется, как правило, один или несколько разноориентированных кристалликов. В реальном случае управлять зарождением кристаллов слюды можно при локальном (точечном) регулируемом теплоотводе со стенки тигля при условии отсутствия других центров кристаллизации.

*Скорость роста кристаллов.* Скорость роста кристалла описывается совокупностью линейных скоростей роста отдельных его граней. Линейная скорость роста — перемещение грани параллельно самой себе, происходящее в единицу времени.

Характерная особенность роста кристаллов слюды — резкая анизотропия скоростей роста базиса (001) и других граней. Скорость роста в плоскости (001) по разным направлениям различна и может изменяться со временем (рис. 15). Округлость ступенчатой поверхности означает, что скорость роста торца макроступени изотропна по отношению к его азимутальным поворотам вокруг нормали к грани (001). Анизотропия скоростей роста устанавливается по соотношению между частотой возникновения новых слоев на грани (001) и скоростью тангенциального движения ступеней. Частота возникновения двумерного зародыша на грани (001) определяется: 1) структурным контролем со стороны межслоевого катиона, оказывающего слабое ориентирующее влияние на среду кристаллизации; 2) нахождением около грани комплек-

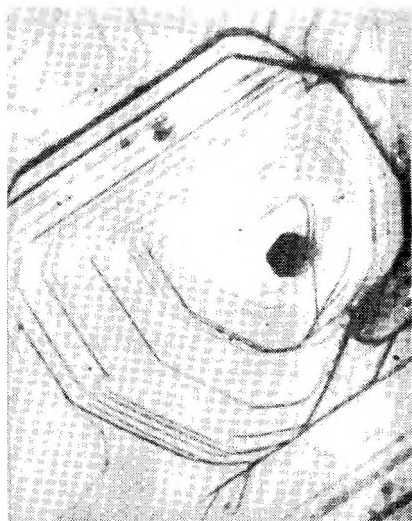


Рис. 15. Анизотропия скоростей слоевого роста в плоскости (001) фторфлогопита. Ув. 100

сов в ориентации, благоприятной к присоединению. Однако гораздо больше вероятность присоединения тех же комплексов сильными связями тетраэдров и октаэдров к граням, отличающимся от (001), причем ориентация этих комплексов не столь важна, что и объясняет образование большого числа сдвойникованных кристаллов слюды. Мононуклеарный механизм роста грани (001) реализуется в условиях небольшого переохлаждения, когда время образования двумерного зародыша больше времени распространения слоя, начатого предыдущим зародышем, на всю грань. При этом линейная скорость роста грани пропорциональна скорости образования зародышей на этой грани. При больших пере-

сыщениях и размерах грани новые зародыши на поверхности могут возникать до того момента, когда предыдущий слой полностью покрывает грань (001).

При кристаллизации на затравку максимальная скорость стабильного роста в плоскости (001) слюды составляет примерно 1 мм/ч, что служит косвенным подтверждением модели мононуклеарного роста грани (001). Анизотропия азимутальных линейных скоростей роста в плоскости (001) относительно невелика и зависит от условий роста. Более высокой скоростью роста обладает грань (110). Максимальная скорость роста в плоскости (001) при большом переохлаждении может достигать 10 см/мин и больше.

Для выращивания крупных и качественных кристаллов слюды важное значение имеет установление величины максимальной скорости стабильного роста. При этом следует учитывать, что по мере того как кристалл растет, эта скорость уменьшается. Это связано как с неоднородностью пересыщения по грани из-за усиления диффузионного потока к углам, так и с накоплением примесей у фронта кристаллизации.

Временное изменение пересыщения и скорости роста ведет к зонарному распределению включений.

Величина максимальной скорости стабильного роста монокристаллов фторфлогопита для грани (001) составляет 0,01—0,05 мм/ч, а для быстрорастущих граней 0,1—1,0 мм/ч. Эта скорость обеспечивается, по-видимому, мононуклеарным механизмом роста грани (001) при переохлаждении, близком к критическому. Поддержание стабильного роста с увеличением размера расту-

щих кристаллов может быть осуществлено путем уменьшения переохлаждения и удаления примесей с фронта кристаллизации.

*Процессы переноса в расплаве.* Движущей силой роста кристаллов в расплавах сложного состава, которые могут одновременно рассматриваться как многокомпонентные растворы, являются массоперенос и теплоперенос.

Процесс переноса вещества состоит из нескольких последовательных стадий: 1) транспорт вещества к поверхности кристалла; 2) диффузия через прилегающий к кристаллу пограничный слой; 3) поверхностная диффузия; 4) интеграция в кристалл.

При отсутствии принудительного перемешивания вещество переносится к кристаллу диффузией и конвекцией. Обычно величина коэффициента диффузии в расплаве составляет примерно  $10^{-6}$  см<sup>2</sup>/с, так что для переноса на 1 см потребуется несколько часов. Величина температурной конвекции, как правило, составляет около  $10^{-2}$  см/с и уменьшается с увеличением вязкости расплава. Оценка скорости конвекции в расплаве фторфлогопита при максимальной температуре 1400 °C дает следующие величины: а) при центральном холодильнике ( $\Delta t = 30$  °C)  $\simeq 4 \cdot 10^{-2}$  см/с; б) при охлаждении сверху ( $\Delta t = 40$  °C)  $\simeq 2,6 \cdot 10^{-2}$  см/с. Вклад конвекции в массоперенос сильно уменьшается в случае, когда охлаждается дно тигля. Уменьшение скорости переноса приводит к ухудшению питания растущего кристалла и уменьшению максимальной скорости стабильного роста. Это — один из существенных недостатков способа, при котором кристаллизация фторфлогопита начинается со дна тигля.

Теплообмен при кристаллизации может происходить путем теплопроводности, излучения и конвекции в жидкой фазе. При росте прозрачного кристалла излучение в нем не затухает, и на процесс переноса тепла существенно влияет излучение от нагревателя и стенок контейнера. Важную роль играет конвективный перенос в расплаве, который тем выше, чем больше градиент температуры в системе.

Из-за высокой теплопроводности кристаллов и расплава ( $10^{-2}$ — $10^{-3}$  см<sup>2</sup>/с) отвод теплоты кристаллизации идет гораздо быстрее, чем диффузия кристаллизующегося вещества. При высоком коэффициенте теплопереноса скорость роста контролируется поверхностными процессами (кинетический режим роста) взаимодействия строительных частиц с кристаллом.

*Механизм роста кристаллов фторфлогопита.* Механизм роста определяется как порядок отложения кристаллизующегося вещества на гранях. Его отражают морфология поверхности и формы роста кристаллов. Для кристаллов слоистой структуры характерен слоевой механизм роста.

Базисная грань (001) слюды растет медленнее других и всегда хорошо выражена на кристаллах. В зависимости от условий рост этой грани происходит по нуклеарно-дислокационному механизму. На рис. 16 показаны различные формы холмиков роста, наблюдаемые на грани (001). Большинство из холмиков не имеет явно

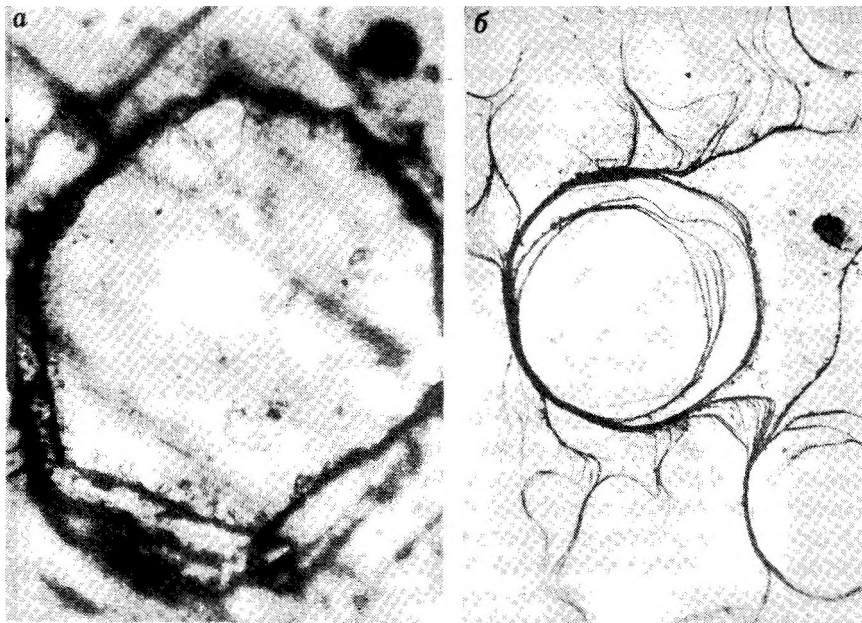


Рис. 16. Холмики роста на грани (001) слюды гексагональной (а) и округлой (б) форм. Ув. 100

выраженного дислокационного происхождения. Наличие огранки ростовых холмиков свидетельствует об относительно равновесных условиях роста. При множественном образовании холмики сростаются, оставляя индукционные швы, обогащенные примесями.

Рост грани (001) осуществляется различной высоты макро-ступенями, которые имеют разные скорости распространения. Характер такой ступенчатой поверхности иллюстрируется рис. 17. Когда средняя высота ступеней достигает значения, отвечающего потере устойчивости торца ступени, начинается массовое образование включений. По мере увеличения кристалла включения образуются сначала в центральных участках грани, потом занятая ими область расширяется и возникают заполненные включениями пирамиды роста. В условиях большого переохлаждения и в присутствии примесей по грани (001) возможно расщепление кристалла, т. е. возникновение грани типа вицинальной, которая имеет ориентацию, отличающуюся от (001), и в дальнейшем растет самостоятельно.

В отличие от гладкой грани (001), поверхности роста по другим направлениям шероховаты и представлены различного рода ступенями, зубцами и кинематическими волнами плотности ступеней. Форма ступеней зависит не только от местных условий роста, но и от ориентации грани. Например, для направления [110] характерен рост трапецевидными зубцами. Рост огранен-

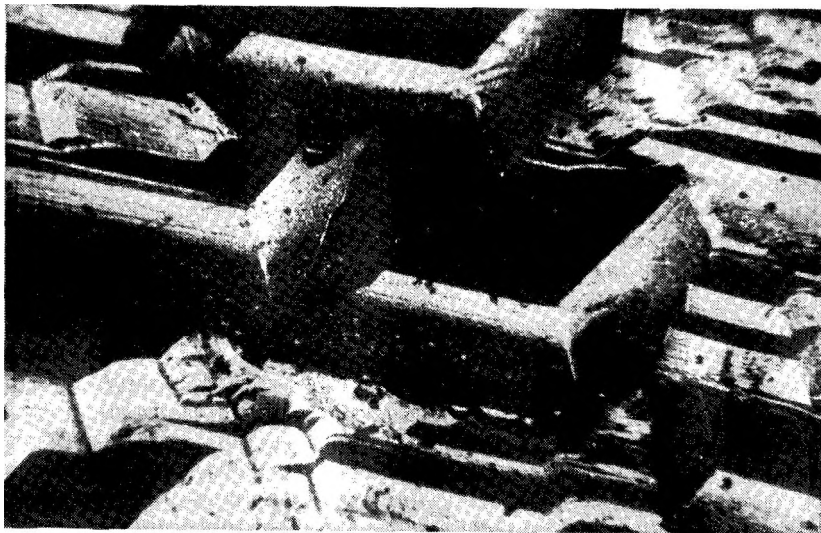


Рис. 17. Характер ступенчатой поверхности роста в плоскости (001).  
Ув. 100

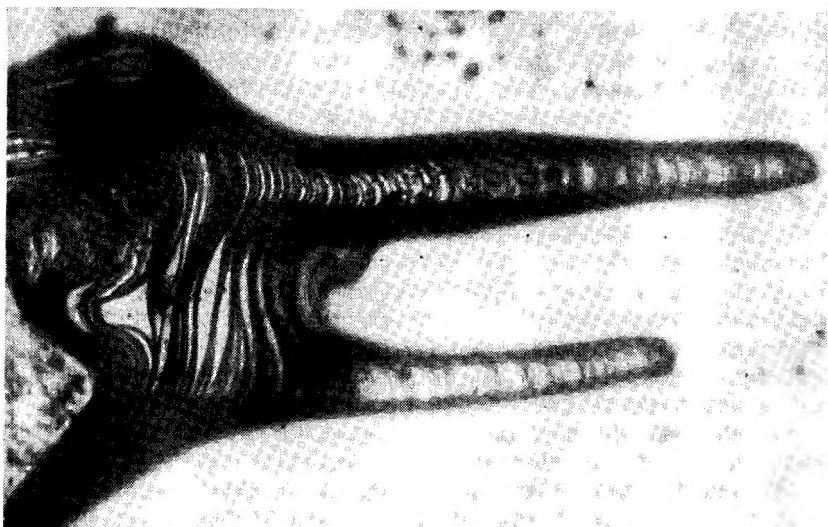


Рис. 18. Ступенчатые выступы со сложным рельефом на фронте кристаллизации в плоскости (001). Ув. 100



ными ступенями происходит в относительно равновесных условиях, при нарушении которых образуются кинематические волны плотности элементарных ступеней с плавной формой фронта кристаллизации. Наличие на фронте кристаллизации резкого градиента температуры или концентрации может привести к локальному образованию выступов, значительно опережающих основной фронт роста (рис. 18). Рост в плоскости (001) посредством зубцов и выступов способствует образованию различных включений, расположенных во входящих углах роста, в изолированных каналах и перекрытых сверху слоями поздней генерации.

### *Дефекты в кристаллах*

Для кристаллов фторфлогопита, выращенных из расплава, характерна высокая дефектность. Многочисленные дефекты обусловлены как условиями кристаллизации, так и самой структурой слюды. Небольшие количества некоторых изоморфных элементов, содержащихся в компонентах шихты, влияют не только на свойства слюды, но и на свойства и кристаллизационную способность расплава. Например, ухудшение качества кристаллов и уменьшение их размеров происходят при наличии в расплаве натрия; в присутствии бария улучшается дифференциация кристаллов слюды от примесей и увеличивается их толщина. Изоморфные замещения — важный фактор практического управления не только свойствами получаемых кристаллов слюды, но и собственно процессом кристаллизации расплава с целью выращивания крупных монокристаллов. В то же время при кристаллизации сложного фторсиликатного расплава с примесями изоморфизм в совокупности с исключительной способностью структуры фторфлогопита к трансформации служит кристаллохимической основой возникновения многочисленных структурных дефектов.

В ростовом отношении изоморфизм тесно связан с политипией и двойникованием фторфлогопита. При структурообразовании наиболее важен тип катиона в промежуточном слое. Взаимодействие между этим катионом и анионами в октаэдрическом слое контролирует образование различных политипов. Возрастание структурных сил связи происходит в ряду межслоевых катионов следующим образом:  $\text{Li}^+ \rightarrow \text{Na}^+ \rightarrow \text{K}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+}$ .

Политипия в слюдах обусловлена тем, что атомы в пределах одной субъячейки (пакета) расположены в моноклинной симметрии, а поверхность субъячейки является гексагональной. Поворот субъячейки на  $60^\circ$  не влияет на характер упаковки поверхностей слоев, но существенным образом изменяет взаимное положение субъячеек. Политипы слюды образуются путем вращения идентичных пакетов толщиной примерно 1 нм относительно друг друга на угол, кратный  $60^\circ$ . В случае отсутствия вращения имеем политип 1M, свойственный фторфлогопиту, выращенному из расплава. Политипы высшего порядка (2M<sub>1</sub>, 2O, 3T) — результат введения дефектов упаковки. Степень структурного контроля является оп-

ределяющей для ориентационного соответствия нарастающих слоев, особенно при послойном механизме роста кристаллов слюды. При спиральном росте происходит образование упорядоченной упаковки слоев в результате сохранения первоначальной ориентации.

Двойникование может рассматриваться как следствие вторичного зародышеобразования, подчиненного структурному контролю со стороны межслоевого катиона. Благоприятствует вторичному зародышеобразованию склонность фторфлогопитового расплава к переохлаждению. Более одной трети кристаллов, полученных из расплава, составляют двойники. Наиболее часто элементами двойникования являются направления  $[110]$  и  $[310]$ . В кристаллах фторфлогопита, выращенных из расплавов, иногда встречается несколько микродвойников в пределах одной чистой пластины, что свидетельствует о существенном изменении условий роста в течение времени образования даже одного кристалла.

Кристаллам слоистой структуры, обладающей политипией, присуще образование винтовых дислокаций, возникающих при обходе препятствия растущими слоями, которые не смыкаются точно. Краевые дислокации в слюде образуются в результате перекрытия незавершенных слоев. Дислокации часто декорированы скоплениями закрытых расслоений типа газовых пузырьков. Изучение дислокационного строения кристаллов фторфлогопита может быть проведено с помощью травления и электронной микроскопии.

Примеси в расплаве ответственны за появление дислокаций, расщепление кристаллов во время роста, дендритный и блочно-мозаичный рост, деформацию кристаллов и т. д. Обособление примесей в кристаллах при росте приводит к появлению различных включений, источниками которых служат примеси из шихты, растворенные газы, материал контейнера, инородные кристаллофазы, остаточный фторидный расплав. Особенно богаты включениями кристаллы фторфлогопита, полученные при гетерогенной кристаллизации расплава из шихты на основе природного калиевого полевого шпата. Содержимое включений в момент захвата в кристаллы слюды представлено самыми различными фазами.

Газовые включения размером  $0,1-10$  мм в кристаллах образованы как газами, захваченными из атмосферы и шихты ( $N_2$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $Ar$ ), так и газами, образовавшимися в процессе синтеза ( $HF$ ,  $SiF_4$ ,  $CH_4$ ). Меньшая подвижность мелких газовых пузырей обуславливает их большее распространение в слитке и кристаллах. При повышении вязкости кристаллизующего расплава и большим давлением столба расплава пузыри остаются у мест их зарождения, и в слитке появляются сотовые пузыри. Иногда наблюдаются газовые каналы, пронизывающие слиток снизу доверху. Образование таких каналов происходило на заключительной стадии кристаллизации в пространстве между кристаллами, куда оттеснялись более легкоплавкие примеси.

При кристаллизации расплава сверху тигля (прямой температурный перепад) отдельные кристаллы слюды и слиток изоби-

луют газовыми включениями и пустотами. Это объясняется тем, что эффективность захвата газовых включений определяется ориентировкой кристалла относительно потока пузырьков и интенсивностью потока. Выталкивающая сила направлена вертикально вверх, поэтому и чистота кристаллов от газовых включений зависит от ориентации растущего кристалла относительно вертикальной оси тигля. Грани, ориентированные нормально к потоку, включают больше пузырей, чем отклоненные и тыловые. Налипшие на кристалл пузырьки газа приурочены в основном к различным углублениям рельефа, особенно к входящим углам ступеней роста. Наличие газовых полостей в слитке объясняется тем, что сросшиеся в виде «крыши» пластины слюды образуют своеобразную ловушку для поднимающихся газовых пузырей.

Одного принципа «ориентации» недостаточно для объяснения вхождения пузырьков в кристаллы. Рассмотрение условий отталкивания и захвата кристаллом газового пузырька показывает, что захват может быть объяснен тем, что скорость роста закрытого участка кристалла меньше скорости роста открытого участка. Рост кристалла под включением определяется только диффузией вещества через питающий слой. Если этот слой между пузырьком и гранью отсутствует, то появляется газовое включение.

Значительная часть газовых вакуолей в кристаллах слюды приурочена к жидким (на момент захвата) включениям, например, стеклофазе, фторидам. Эти примеси служат центрами зарождения пузырьков. Из-за накопления примесей на участке растущей грани слюды вязкость на межфазной границе кристалл — расплав возрастает и диффузия питающего вещества замедляется, что приводит к исчезновению питающего слоя на грани кристалла и создает условия для образования газово-жидкого включения.

Каплевидные включения однофазового стекла разнообразных форм и размеров — один из распространенных типов затвердевших включений. Эти включения размером 0,01—0,1 мм бесцветны или слабо окрашены в серый цвет и располагаются на плоскостях спайности слюды. Многофазовые стекловатые включения содержат аморфную фазу в виде стекла различного цвета и газовый пузырек. Такие смешанные включения обычны для кристаллов слюды, полученных из шихты на основе калиевого полевого шпата. По химическому составу стеклофаза в подобных включениях состоит из диоксида кремния с небольшим количеством калия, магния, фтора и других элементов. Цвет стекла зависит от количества и формы вхождения железа;  $\text{Fe}^{2+}$  окрашивает стекло в зеленовато-серые тона,  $\text{Fe}^{3+}$  — в серо-бурые. Показатель преломления стекла изменяется от 1,515 до 1,520. Стекло не гомогенно, в его составе обнаружен ряд силикатных минералов: лейцит, нефелин и др.

Преимущественно фторидные по составу затвердевшие включения чаще всего расположены между пачками и слоями кристаллов слюды. Они представлены раскристаллизованными сложными фторидами щелочей, магния. Селлаит  $\text{MgF}_2$  наблюдается

преимущественно в верхних частях слюдяных слитков в ассоциации с нейборитом и стеклом в виде прозрачных бесцветных длиннопризматических кристаллов и сростков. Нейборит  $\text{NaMgF}_3$  встречается в виде округлых образований, заключенных в стекле, при синтезе из шихты, содержащей калиевый полевой шпат. В качестве изоморфной примеси нейборит содержит калий и кальций, что приводит к изменению показателя преломления в пределах 1,361—1,371. Норбергит  $\text{Mg}_3[\text{SiO}_4]\text{F}_2$  и хондродит  $\text{Mg}_5[\text{SiO}_4]_2\text{F}_2$  относительно равномерно распределены среди продуктов кристаллизации и образуют тонкокристаллические агрегаты, часто в сростании с селлаитом и фторамфиболом, который представлен натровым тремолит-рихтеритом в виде удлинённых призматических кристаллов.

Фторидные включения занимают иногда значительные по площади пространства (более  $10 \text{ см}^2$ ) в кристаллах и часто содержат газовые пузырьки, обособившиеся в процессе кристаллизации фторидного расплава. Встречаются и частично раскристаллизованные включения состава фториды — стекло — газ, содержащие эти фазы в различных соотношениях.

При синтезе слюды в стальных тиглях основным видом включений является металлическое железо, ухудшающее электроизоляционные свойства слюды и сильно снижающее выход пластин. Выделяются две основные формы включений: мелкодисперсное железо в виде капель и сферических глобул (рис. 19, а) размером от 1 мкм до 1 мм и хорошо ограненные кристаллы (см. рис. 19, б) размером 0,01—1 мм. При этом, если кристаллы железа относительно редки, то концентрация каплевидных включений в  $1 \text{ мм}^3$  кристалла фторфлогопита может достигать нескольких сотен и даже тысяч. Образование металлической фазы, присутствующей в высокодисперсном состоянии в расплаве фторфлогопита, объясняется растворением железа тигля в расплаве с образованием подвижных комплексов железа с катионами калия и магния и анионами фтора. Образование кристаллической структуры слюды происходит с потреблением ионов, слагающих эти комплексы. Выделяющаяся металлическая фаза, будучи жидкой в момент своего образования, распределяется в массе силикатного расплава в виде правильных сферических глобул наподобие эмульсионной взвеси. Рассеянные мельчайшие капли Fe-жидкости в дальнейшем коалесцируют как сами по себе, так и с помощью пузырьков газа.

Внешняя форма каплевидных включений обусловлена действием двух основных факторов: силы поверхностного натяжения, стремящейся придать жидкому металлу наименьшую поверхность, и кристаллизационной силы растущего кристалла, деформирующей включение. Вростание мелких глобул в кристаллы фторфлогопита не встречает особенных препятствий. Более крупные капли деформируются при своем вростании. Все они несколько вытянуты вдоль оси *С* кристалла слюды. Подобную ориентировку капель железа иллюстрирует рис. 20. Образующиеся при коалес-

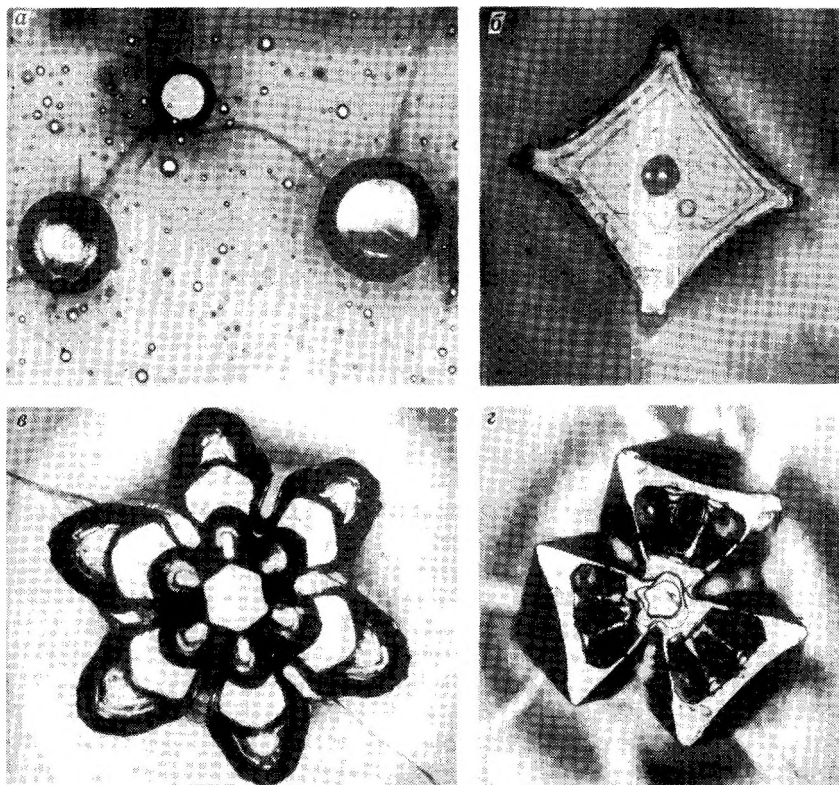


Рис. 19. Морфологические формы включений металлического железа в слюде: а — сферодальные и каплевидные; б — кубический кристалл с каплей в центре грани (001); в — округленное кристаллическое включение; г — сросток кубических кристаллов. Ув. 120

ценции мелких капель в массе силикатного расплава крупные капли выпадают на базисную грань растущего кристалла. Нижняя часть капли слегка растекается по поверхности, образуя площадку. Нарастающий слой слюды не в силах оттолкнуть тяжелую каплю металла и обтекает ее; при этом капля обжимается и принимает форму, показанную на рис. 19, а.

После того как при коалесценции произошло основное уменьшение поверхностной энергии, дополнительное ее уменьшение происходит за счет образования граничных плоскостей с предпочтительно кристаллографической ориентацией, что приводит к образованию островков с хорошо развитой кристаллической гранкой. К переходным от каплевидного к ограниченному железу формам можно отнести включения, показанные на рис. 19, в. Процесс округления кристаллических форм происходит при коалесценции островков и капель вследствие интенсивного обмена атомами по поверхности.

Кристаллы железа различаются по габитусу и ориентационному расположению во вмещающем кристалле слюды. Источником материала для роста кристаллов железа служит мелкодисперсное железо, образующееся при распаде комплексов. При его недостатке разрастаются только активные участки кристалла, т. е. его ребра и вершины. Более сложные формы роста кристаллов железа — сростки (см. рис. 19, г) и дендриты. Наблюдается концентрация этих форм включений в поздних генерациях слюды, образовавшихся из остаточного расплава. Дендритный рост обусловлен наличием градиента концентрационного пересыщения и происходит в направлении  $\langle 111 \rangle$ , что характерно для металлов с объемно-центрированной кристаллической решеткой. С дендритами железа сокристаллизуются остаточные силикатные и фторидные фазы: лейцит, норбергит, хондродит, селлаит.

Включения силикатного состава представлены как стеклом, так и самыми различными минералами: форстеритом, норбергитом, хондродитом, амфиболом, лейцитом и др. Форстерит  $Mg_2SiO_4$  образует в нижних частях слитков короткопризматические, часто округлые (вторичное растворение) кристаллы, выделяющиеся совместно с периклазом (рис. 21). Длиннопризматические кристаллы наблюдаются в неровностях на гранях кристаллов слюды. Форстерит в виде дендритов кристаллизуется в верхней части слюдяных слитков.

В зависимости от исходного состава шихты и условий кристаллизации такие силикаты, как форстерит и минералы группы гюмита, могут выделяться до кристаллизации фторфлогопита. Этому способствует макроликвидация фторсиликатного расплава, интенсивно протекающая в перегретом расплаве при его испарении. При нарушении равновесности расплава происходит выделение кристаллов силикатов по механизму кристаллизации из раствора-расплава. При кристаллизации массы расплава эти первичные кристаллы служат центрами гетерогенного роста кристаллов слюды. Нагревание раскристаллизованных многофазных включений в кристаллах слюды показало, что силикатные минералы-примеси выделяются в широком интервале температур и составов остаточного расплава.

Из кристаллов оксидов во включениях чаще всего встречается периклаз, особенно в слюде из придонной части слитка (см. рис. 21). Зерна периклаза и кристаллы других высокотемпературных минералов инициируют зарождение кристаллов фторфлогопита. Значительно реже присутствуют кристаллы корунда и

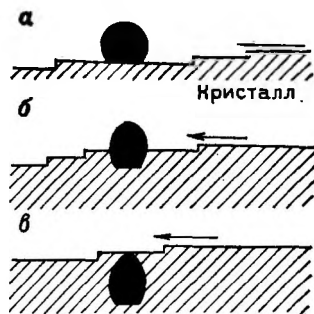


Рис. 20. Стадийность вхождения капель железа в кристаллы слюды:

а — капля на поверхности (001) кристалла; б — обжимание капли растущим кристаллом (по стрелке); в — конечная форма включения

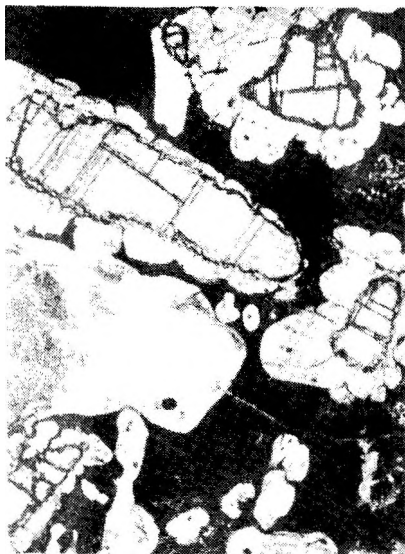


Рис. 21. Включения кристаллов периклаза в оторочке форстерита в слюде из придонной части слитка. Шлиф. Ув. 20



Рис. 22. Скопления примесей (темный тон) при зубчатом фронте роста в плоскости (001) слюды. Ув. 100

шпинели. Например, шпинель выделяется из расплавов с недостатком кремния или при введении добавок кальция.

Механизм образования включений различен и зависит от условий роста конкретного кристалла. Нередко в кристаллах фторфлогопита наблюдаются системы параллельных каналов, заполненных примесями. Эти каналы образуются при слоевом росте посредством зубцов, между которыми, как это показано на рис. 22, захватывается примесь. Отдельные межслоевые включения формируются при зарастании незавершенных участков грани. В результате мозаичного роста образуются скелетные и дендритные кристаллы слюды. Растущий кристалл, оттесняющий в расплав примеси, в условиях вязкой среды оказывается в какой-то момент лишенным подпитки.

Кроме включений, кристаллам слюды свойственна деформация, которая происходит во время роста при встрече с препятствием или другими кристаллами. Остаточная деформация закрепляется блокированием субмикроскопического порядка, дислокационное строение границ блоков обуславливает крепкое их соединение. Встречаются деформированные пластины слюды с радиусом изгиба до 0,5 см, причем осью изгиба может быть любое кристаллографическое направление.

В отдельную группу выделяются автодеформационные дефекты, т. е. дефекты, происходящие из-за самопроизвольной пла-

стической деформации кристаллов в процессе роста за счет ростовых напряжений. Такой тип деформации реализуется при расщеплении, двойниковании и образовании мартенситной структуры.

К дефектам, образующимся как в процессе кристаллизации, так и в готовых кристаллах на стадии охлаждения и разделки, относятся трещины. Основными причинами их возникновения являются ростовые напряжения и наличие примесей, оказывающих расклинивающее действие при попадании в кристаллы. Часто вокруг примесей в кристаллах наблюдается растрескивание, возникшее вследствие неодинакового сжатия слюды и примесей при охлаждении от температуры кристаллизации.

### *Особенности выращивания кристаллов на затравку*

Метод спонтанной кристаллизации фторфлогопита из расплава обладает одним существенным недостатком: не позволяет воспроизводимо получать пластины слюды достаточно крупного размера.

Получение различных монокристаллов (металлов, полупроводников, диэлектриков) путем разращивания затравочного кристалла в строго контролируемых условиях по сравнению со спонтанным кристаллообразованием предпочтительно. Не составляет исключения и фторфлогопит. Из всех выращиваемых в настоящее время кристаллов, используемых в производстве в промышленных масштабах, фторфлогопит  $\text{KMg}_3[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]\text{F}_2$  наиболее сложен как по составу, так и по технологическим особенностям выращивания. Присутствие в шихте большого количества фторидных соединений, летучих при повышенных температурах, высокая вязкость фторсиликатного расплава, способность слюды разлагаться при нагревании задолго до достижения температуры плавления, совершенная спайность минерала — вот далеко не полный перечень сложностей, с которыми приходится сталкиваться при выращивании фторфлогопита на затравку. Для его выращивания опробованы расплавные методы Чохральского, Киропулоса, Степанова и другие, отвергнутые ранее как бесперспективные. В первую очередь здесь сказывается высокая летучесть фторидных компонентов шихты, что приводит к нарушению стехиометрического состава расплава уже в первые часы синтеза. Различные варианты состава атмосферы в кристаллизаторе (восстановительная, инертная, окислительная) в широком диапазоне давлений не вносят существенных изменений в процесс разложения расплава.

Первые работы в СССР по выращиванию фторфлогопита на затравку начаты во ВНИИСИМСе в 1963—1964 гг. Вначале была сделана попытка разрастить пластинки слюды методом Киропулоса в атмосфере воздуха в платиновых тиглях непосредственно с поверхности расплава. Пластины располагались плоскостью спайности как перпендикулярно к зеркалу расплава, так и на его поверхности. В этих опытах из-за быстрого (в течение 20—30 мин) разложения расплава на его поверхности образовывалась неслю-



дая минеральная корка; нароста на затравке не отмечалось. Этот метод был несколько модифицирован: затравочные пластины в виде дисков, набранных на кристаллодержатель, опускались в глубь расплава в достаточно высоком тигле. Для контроля температуры тигель устанавливался в шахте печи так, чтобы часть расплава со дна закристаллизовывалась. На фронт кристаллизации помещались затравочные пластины. В этом случае удавалось получить хотя и дефектный, но достаточно большой нарост размером до двух диаметров диска-затравки. Позднее эти работы были прекращены как малоперспективные. На смену пришел метод разращивания затравок по Стокбаргеру в цилиндрических вертикальных тиглях, где затравочные пластины, собранные в пакет, помещались в нижней части тигля, остальная часть заполнялась исходной шихтой (мелкокристаллической слюдой), и тигель помещался в вертикальную шахтную печь с водородной защитной атмосферой, где и проводилась кристаллизация сканированием тигля в зоне с температурным градиентом или общим снижением мощности тока нагревателя.

До 1973 г. были проведены опыты по разращиванию затравок методом движущегося растворителя при зонной кристаллизации (ЗКДР), зонная плавка в вертикальном варианте, кристаллизация во вращающемся горизонтальном тигле, горизонтальная направленная кристаллизация в плоском широком тигле и т. д. Все эти методы один за другим были отвергнуты как несостоятельные. С 1973 г. все усилия исследователей были направлены на совершенствование единственного метода — вертикальной направленной кристаллизации по Стокбаргеру с различной шириной расплавленной зоны.

Только этим методом удалось получить постоянно воспроизводимые направленные наросты слюды на затравочных пластинах, однако качественного кристалла получено не было. Основным дефектом получаемого нароста были газовые включения — полости, пронизывающие весь кристалл, начиная от затравочной пластины. Было отмечено, что число и размер газовых полостей («пузырей») некоторым образом зависят от герметичности тигля: в герметичном, заваренном с обоих торцов тигле включений заметно меньше, чем в открытой системе.

Естественное желание предотвратить испарение расплава слюды привело к идее использования герметичного контейнера и, как следствие, — к аппаратурному оформлению процесса методами направленной кристаллизации в горизонтальном или в вертикальном вариантах. Последним методом, т. е. различными модификациями метода Бриджмена — Стокбаргера, пользуются все исследователи, которым удавалось получить на затравку удовлетворительные по качеству пластины фторфлогопита. Это относится к исследованиям как в СССР, так и за рубежом (Япония, КНР). Публикаций, достоверно описывающих процесс выращивания кристаллов фторфлогопита на затравку, не имеется, если не считать отрывочных сведений.

На VII международной конференции по росту кристаллов (Штутгарт, ФРГ, 1983 г.) Хан Пеньди и его коллеги (КНР, г. Бейжинь, НИИ синтетических кристаллов) представили образцы фторфлогопита размером от  $100 \times 100 \times 10$  до  $140 \times 200 \times 15$  мм, выращенные методом многотигельной кристаллизации из расплава на затравочных кристаллах [49]. Скорости роста составляли  $(3-10) \cdot 10^{-5}$  мм/с при заданной температуре  $1500 \pm 0,5$  °С. Описаны дефекты кристаллов в виде щелей, образование которых объяснено эвтектическими явлениями, вызванными концентрационным переохлаждением.

Методом Стокбаргера в герметичных тиглях из платины или молибдена при скоростях сканирования менее 2 мм/ч удается достаточно устойчиво получать нарост на затравку по всей длине тигля. В качестве затравок используют пакет пластин фторфлогопита, ориентированный спайностью по длинной оси тигля. Форма тигля может быть разнообразной (цилиндрической, уплощенной) и принципиального значения для роста кристалла не имеет.

Основной дефект выросших кристаллов — крупные газовые включения, располагающиеся нормально к фронту кристаллизации и трассирующиеся на весь выросший слой (рис. 23). Именно эти включения и сводят на нет все успехи по выращиванию фторфлогопита на затравку.

Изучение поведения фторфлогопита и его шихты при нагревании показывает, что разложение с выделением летучих веществ начинается задолго до начала плавления (с 900 °С по одним источникам, с 1100 °С — по другим). Разные литературные источники дают самые разнообразные и зачастую противоречивые сведения о составе и давлении образующихся при разложении фторфлогопита газов. Это связано с чисто техническими трудностями анализа фторидов, поскольку при температурах разложения (1100—1500 °С) большинство из них — газы, конденсирующиеся в ближайшей холодной зоне измерительной системы. В газовой фазе обнаружен фторид калия при температуре ниже

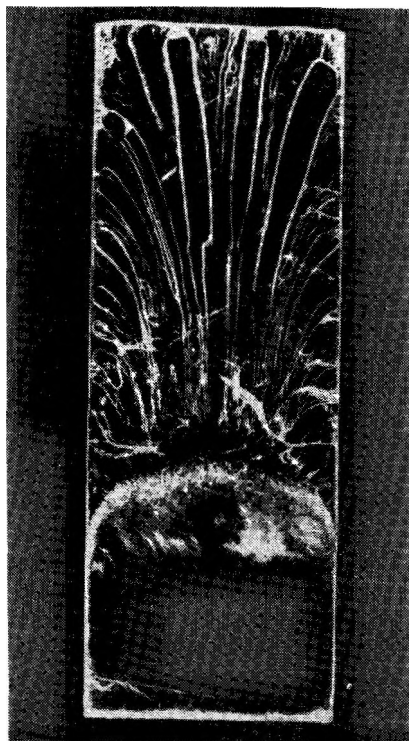


Рис. 23. Кристалл фторфлогопита с газовыми полостями. Нат. вел.

1300 °С, т. е. до плавления шихты; в продуктах возгона кроме KF, присутствует  $KAlF_4$  [35]. В составе газов во включениях в слюде определены  $N_2$ ,  $H_2$ ,  $SiF_4$  и HF. Методом водных вытяжек обнаружено [35], что в интервале температур 1230—1375 °С выделяются в основном HF,  $SiF_4$ , KF в соотношении 44,67 : 52,09 : 2,34, а при температуре 1500 °С соотношение этих компонентов изменяется (57,34 : 17,00 : 26,64). На холодных частях измерительной системы ( $t < 500$  °С) конденсируются соединения  $KAlF_4$ ,  $AlF_3$  и  $KMgF_3$ .

Из этого краткого обзора видно, что при нагревании фторфлогопита (или шихты) до температуры плавления возгону подвержены все компоненты этого минерала. Подтверждение этому — хорошо оформленные кристаллы фторфлогопита, вырастающие из газовой фазы выше уровня расплава на стенках тигля при спонтанной кристаллизации.

Единого взгляда на причину образования газовых включений в кристаллах фторфлогопита нет. Наиболее распространено представление о более высокой растворимости газа в расплаве, чем в твердой фазе, что в процессе роста кристалла приводит к выделению газа на фронте кристаллизации. Экранируя фронт кристаллизации, газовый пузырь затем трассируется на весь нарастающий слой.

Исходя из этой посылки была сделана попытка устранить появление газовых пузырей перемешиванием расплава, созданием избыточного давления постороннего газа (аргон, водород) в объеме тигля или печи или кристаллизацией с подпором летучими компонентами расплава [35]. В последнем случае использовалась двойная система «тигель в тигле», где во внешнем герметичном тигле находился расплав фторфлогопита с некоторым избытком  $K_2SiF_6$  или  $KHF_2$ . Интересно, что этот прием не только не избавил кристалл от включений, но привел к нарушению стехиометрии расплава во внутреннем (открытом) тигле и, как следствие, к сокращению кристаллизации большого количества минеральных примесей. По мнению исследователей, стенки молибденового тигля достаточно проницаемы при высоких температурах как для фторидов, так и для аргона и водорода. Обратив внимание на то, что вблизи стенок молибденового тигля почти не образуется включений, авторы работы [35] предполагали в последующем проводить кристаллизацию слюды в плоском (4—5 мм) тигле, считая, что это позволит избавиться от включений за счет отторжения их фронтом кристаллизации по стенкам тигля, однако в последующем к этой методике больше не возвращались.

На основе этих представлений о процессе кристаллизации слюды на затравке в 1976—1979 гг. опробована достаточно оригинальная методика кристаллизации фторслюды методом Стокбаргера в двойном тигле: внутренний герметичный тигель-кристаллизатор был окружен защитным оксифторидным расплавом, находящимся в наружном, тоже герметичном тигле. Такой прием обеспечивает надежное удержание летучих компонентов расплава

в кристаллизаторе, что позволяет вести рост из стехиометрического расплава при динамическом равновесии газ — жидкость. Кроме того, слой защитного расплава обеспечивает более стабильный тепловой режим и меньшие градиенты температуры по оси тигля.

Этим методическим приемом удалось получить достаточно воспроизводимые наросты на затравку без видимых газовых включений по всей длине тигля. Но при этом обнаружился новый дефект кристаллов — трещины, которые располагались в тех же направлениях, что и раньше газовые включения, т. е. по нормали к фронту кристаллизации, однако отдельные пластины слюды были бездефектными.

С нашей точки зрения, источником газовых включений являются продукты разложения затравочного кристалла при его соприкосновении с расплавом. Действительно, поскольку фторфлогопит разлагается уже при температуре 1100 °С, при расплавлении шихты и необходимом подплавлении верхней части затравки кристаллы разлагаются. Дальнейший бездефектный рост кристалла на дефектную затравку уже невозможен, кроме того, выделившаяся газовая фаза частично остается на границе раздела расплав — кристалл, экранируя фронт кристаллизации.

Такой взгляд на природу включений иллюстрируется достаточно простым опытом. В тигель с открытым зеркалом расплава фторфлогопита при температуре расплава около 1450 °С опускается пластинка фторфлогопита. Расплав фторфлогопита совершенно прозрачен и не содержит визуально фиксируемых пузырьков газа. В момент соприкосновения пластинки с расплавом вокруг нее взрывообразно возникает огромное число пузырьков газа. Если пластинку слюды оставить на некоторое время в контакте с расплавом, обеспечив через нее интенсивный теплоотвод, чтобы избежать расплавления, то процесс газоотделения затихает и прекращается. Извлеченная пластинка в части, контактировавшей с расплавом, не имеет ничего общего с фторфлогопитом и представляет собой агломерат стеклофазы, форстерита, селлаита и т. д. Если в расплав опускать металлическую, например молибденовую, пластинку, то газоотделения не наблюдается, хотя и существует граница раздела фаз.

*Поведение фторфлогопита и его расплава при нагревании.* Все приведенные выше данные относятся к попыткам оценить состав и давление газов, образующихся при разложении фторфлогопита, однако систематических исследований кинетики процесса разложения фторслюды в литературе нет. Максимальное газоотделение фторфлогопита приходится на интервал температур 1200—1350 °С («стадия предплавления») [35]. Такое поведение вещества должно настораживать: либо оно обладает специфическими физико-химическими свойствами, либо в методике измерения кроется принципиальная ошибка. В данном случае, как показали дальнейшие исследования, дело именно в методической ошибке. Измерение количества газа, выделившегося в данном температурном

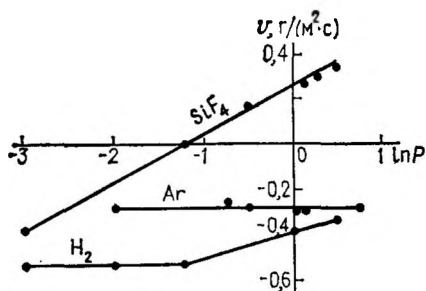


Рис. 24. Зависимость скорости испарения расплава фторфлогопита от давления газа при постоянной температуре 1720 К

С целью изучения кинетики процесса разложения фторслюды проведена серия экспериментов при температурах от 1300 до 1500 °С и давлении газа в реакционном объеме от 0,05 до 2,05 МПа в атмосфере аргона (водорода). В молибденовые тигли стандартного объема и с одинаковым зеркалом расплава 2 см² помещали стандартную навеску из пластин фторфлогопита, полученного спонтанной кристаллизацией. Для сравнимости результатов использовался один большой пакет фторслюды известного химического состава. Все эксперименты проводились в вертикальной шахтной печи сопротивления с вольфрамовым нагревателем (типа СШВ) при следующем режиме: 1) ввод печи в режим до заданной температуры — 5—7 мин; 2) выдержка при заданных температуре и давлении — 1 ч; 3) охлаждение образца до кристаллизации расплава — не более 2 мин. Одновременно в установку помещались от пяти до десяти тиглей. Предварительно взвешивались тигли, навеска слюды и тигли вместе со слюдой. После термической обработки по указанному режиму тигли вновь взвешивались. Точность поддержания и оценки параметров: температура  $\pm 5$  °С, давление  $\pm 0,05$  МПа, масса  $\pm 10$  мг, время  $\pm 30$  с, площадь поверхности испарения  $\pm 0,1$  см². Скорость изменения массы образца определялась по формуле  $v_p = (m_1 - m_2) / S\tau$ , где  $m_1$  — масса тигля с навеской слюды до опыта;  $m_2$  — то же, после опыта;  $S$  — площадь зеркала расплава,  $\tau$  — время.

Поведение твердой фазы фторфлогопита изучалось на образцах слюды размером 2×2 см и толщиной 10 мкм; таким образом, общая площадь испарения образца принималась равной 8 см². Испарением с торцов образца можно было пренебречь, так как суммарная площадь их не превышала 0,1 см². Взвешивание образцов до и после опыта проводилось на аналитических весах с точностью до 0,1 мг.

По описанной выше методике было изучено поведение расплава фторфлогопита в восстановительной (водород), инертной (аргон) и фторидной (SiF₄) атмосферах при давлении от 0,05 до 2,05 МПа.

интервале за единицу времени, проводилось в следующих условиях. Узкий (диаметром 30 мм), длинный (150 мм) молибденовый тигель заполнялся дисками фторфлогопита толщиной не более 0,5 мм. Общее число дисков, таким образом, было около 300, а суммарная площадь поверхности испарения в твердой фазе составляла примерно 600 сечений тигля. При плавлении испарение происходило с гораздо меньшей площади — только с зеркала расплава, равного сечению тигля.

Результаты экспериментов представлены на рис. 24. В атмосфере аргона скорость испарения расплава не зависит от давления газа в кристаллизаторе и определяется лишь диффузией компонентов на границе расплав — газ. Потери массы постоянны во всем диапазоне давлений и составляют в среднем  $0,28 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ . Аналогично ведет себя расплав фторфлогопита и в атмосфере водорода при давлении от  $0,05$  до  $0,3 \text{ МПа}$ , но скорость испарения в этих условиях вдвое выше ( $\sim 0,56 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ). В диапазоне давлений от  $0,3$  до  $2,02 \text{ МПа}$  скорость испарения линейно уменьшается с увеличением давления. Процесс адекватно описывается уравнением адсорбции  $v_p = 0,375 + 0,147 \ln P_{\text{H}_2}$ .

Во фторидной атмосфере во всем исследованном диапазоне давлений  $P_{\text{SiF}_4}$   $0,05$ — $2,02 \text{ МПа}$  испарение лимитируется адсорбцией газов и описывается уравнением  $v_p = 0,247 + 0,211 \ln P_{\text{SiF}_4}$ . При давлении, меньшем  $0,3 \text{ МПа}$ , имеет место испарение расплава, большем  $0,3 \text{ МПа}$  — поглощение фторидов расплавом и нарастание его массы.

Кристаллизация расплава фторфлогопита протекает по-разному в зависимости от давления фторидов в кристаллизаторе. При  $P_{\text{SiF}_4} < 0,3 \text{ МПа}$  наблюдается сокристаллизация фторфлогопита и сопутствующих минералов (форстерита, селлатита, стекла и многих других), при  $P_{\text{SiF}_4} = 0,3 \text{ МПа}$  кристаллизуется чистый фторфлогопит, а при  $P_{\text{SiF}_4} > 0,3 \text{ МПа}$  на поверхности тигля образуется слой оксифторидного стекла, причем толщина этого слоя тем больше, чем выше давление  $\text{SiF}_4$ .

В результате кристаллизации расплава в различных атмосферах (табл. 5) установлено, что в атмосфере аргона и водорода с уменьшением давления в кристаллизаторе закономерно возрастают потери калия и фтора, а количество магния, кремния и алюминия остается сопоставимым с исходным образцом. В атмосфере фторида кремния с увеличением его давления резко возрастает количество кремния и фтора при одновременном уменьшении количества калия, несколько увеличивается содержание алюминия. При оптимальном давлении ( $0,3 \text{ МПа}$ ) потери калия и прирост фтора все же заметны, следовательно, в данном случае происходит не уменьшение разложения расплава, а установление динамического равновесия между газовой фазой и расплавом за счет обмена равными количествами разных компонентов ( $\text{K} \rightleftharpoons \text{Si} + \text{F}$ ). Наиболее резко различаются по составу исходная слюда и стекловидная фаза, образующаяся при максимальных значениях давления тетрафторида кремния.

Полученные после раскристаллизации слитки были изучены рентгенофазовым методом на дифрактометре ДРОН-2 ( $\text{CuK}\alpha$ -излучение,  $\text{Ni}$ -фильтр) со скоростью  $2^\circ\text{C}/\text{мин}$  по шкале счетчика (табл. 6). В образце, подвергнутом термообработке при  $P_{\text{SiF}_4}$  равном  $1,5 \text{ МПа}$ , основная фаза представлена стеклом. В качестве примесей присутствуют (в порядке уменьшения содержаний):

Таблица 5

Химический состав продуктов кристаллизации расплава фторфлогопита в различных газовых средах

Газовая среда	P, МПа	Содержание компонентов, %			
		SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO	K <sub>2</sub> O
Водород	0,15	47,60	12,60	30,40	4,01
	0,30	48,00	12,66	30,90	4,93
	1,50	46,00	12,52	30,40	7,00
	2,00	47,00	12,52	29,90	7,25
Аргон	0,50	45,20	12,60	29,90	7,90
	0,30	42,80	12,84	24,64	7,50
	1,15	44,35	12,68	29,15	7,10
	1,5	44,45*	13,74	29,15	5,57
Тетрафторид кремния		47,50	15,58	29,15	4,60
		42,80	12,66	28,60	8,88
Исходный состав	—				

\* В числителе — фаза слюды, в знаменателе — фаза стекла.

Продолжение табл. 5

Газовая среда	P, МПа	Содержание компонентов, %				
		F	Na <sub>2</sub> O	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	O = F <sub>2</sub>	П. п. п.
Водород	0,15	5,20	0,19	0,33	—	0,40
	0,30	6,00	0,14	0,28	—	0,30
	1,50	6,20	0,22	0,21	—	0,20
	2,00	6,12	0,10	0,20	—	—
Аргон	0,50	6,80	0,22	0,39	—	—
	0,30	9,48	0,14	0,52	3,99	0,60
	1,15	9,40	0,22	0,29	3,99	0,45
	1,5	10,84	0,15	0,29	4,56	0,10
Тетрафторид кремния		11,68	0,19	0,52	4,92	0,60
		8,80	0,22	0,43	—	—
Исходный состав	—					

селлаит Se, фторфлогопит FPh и норбергит Nb. В образце, полученном при  $P_{\text{SiF}_4} = 0,15$  МПа основная фаза — фторфлогопит, а в виде примесей присутствуют селлаит и норбергит. На дифрактограмме образца примесные отражения несколько уширены по сравнению со фторфлогопитовыми, что свидетельствует о малых размерах кристаллов селлаита и норбергита (до 100 нм). Обра-

Таблица 6

Данные дифрактограмм продуктов кристаллизации расплава фторфлогопита в газовой среде тетрафторида кремния

$I/I_0$	$d/n$ , нм	Фаза	$I/I_0$	$d/n$ , нм	Фаза
$P_{\text{SiF}_4} = 0,15 \text{ МПа}$			$P_{\text{SiF}_4} = 0,3 \text{ МПа}$		
100	1,0005	FPh	3	0,2901	FPh
9	0,4983	FPh	2	0,2691	FPh
8	0,4562	FPh	1	0,2608	FPh
2	0,4374	Nb	5	0,2495	FPh
2	0,3907	FPh	1	0,2427	FPh
4	0,3654	FPh	1	0,2229	FPh
10	0,3371	FPh	1	0,2162	FPh
81	0,3331	FPh + Se	25	0,1997	FPh
9	0,3123	FPh	1	0,1737	FPh
2	0,3050	Nb	3	0,1664	FPh
5	0,2900	FPh	2	0,1528	FPh
3	0,2692	FPh	2	0,1426	FPh
12	0,2608	FPh + Nb			
5	0,2495	FPh	$P_{\text{SiF}_4} = 1,5 \text{ МПа}$		
3	0,2468	Nb	44	0,9946	FPh
3	0,2453	Se	6	0,5108	Nb
9	0,2428	FPh	6	0,4988	FPh
3	0,2287	Nb	10	0,4362	Nb
6	0,2233	Se + Nb	51	0,3322	FPh
6	0,2161	FPh	100	0,3267	Se
3	0,2066	Se	33	0,3056	Nb
14	0,1996	FPh	22	0,2637	Nb + FPh
2	0,1730	FPh	17	0,2543	Se
3	0,1716	Se + Nb	6	0,2458	Nb
7	0,1662	FPh	10	0,2406	Nb
2	0,1639	Se	10	0,2335	Nb
13	0,1531	FPh	6	0,2295	Nb
3	0,1515	Se	17	0,2253	Nb
2	0,1422	FPh	95	0,2230	Se + Nb
$P_{\text{SiF}_4} = 0,3 \text{ МПа}$			22	0,2067	Se
72	0,9980	FPh	10	0,1992	FPh
4	0,4988	FPh	4	0,1943	Nb
1	0,4529	FPh	4	0,1817	Nb
1	0,3907	FPh	10	0,1734	Nb + FPh
1	0,3642	FPh	22	0,1723	Nb + FPh
3	0,3368	FPh	55	0,1711	Se + Nb
100	0,3331	FPh	28	0,1635	Se
3	0,3125	FPh	17	0,1527	Se + FPh
			14	0,1427	Nb

зец, полученный при давлении тетрафторида кремния 0,30 МПа, — чистый фторфлогопит без примесей.

Изучение поведения фторфлогопита при нагревании в атмосфере  $\text{H}_2$ , Ar и  $\text{SiF}_4$  связано с тем, что фторфлогопит выращивается, как правило, в восстановительной и нейтральной средах.

В атмосфере кристаллизатора всегда присутствуют в том или ином количестве фториды. Из фторидов, образующихся в про-



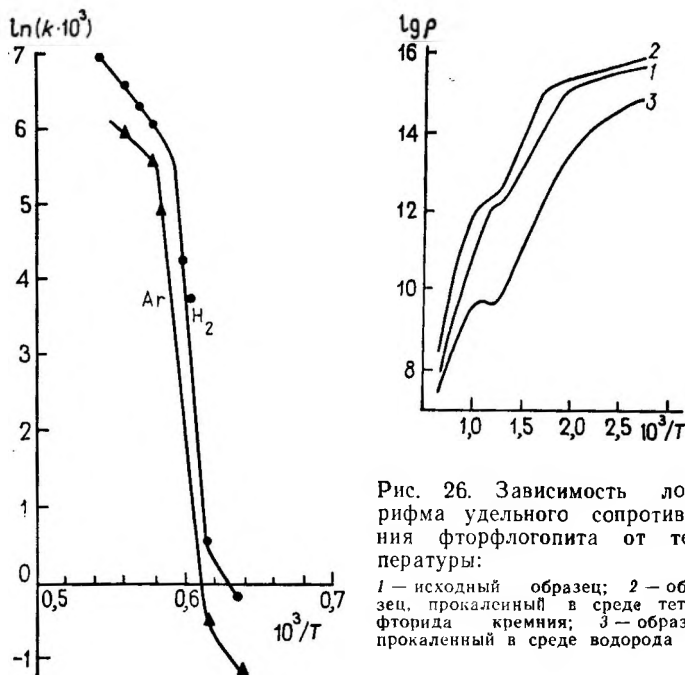


Рис. 26. Зависимость логарифма удельного сопротивления фторфлогопита от температуры:

1 — исходный образец; 2 — образец, прокаленный в среде тетрафторида кремния; 3 — образец, прокаленный в среде водорода

Рис. 25. Зависимость скорости испарения расплава фторфлогопита в атмосфере водорода и аргона от температуры при постоянном давлении 1 МПа

цессе нагрева шихты, только тетрафторид кремния является газом как при повышенных температурах, так и при нормальных условиях. Все остальные фториды, входящие в состав шихты ( $\text{AlF}_3$ ,  $\text{KF}$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{MgF}_2$ ), при нормальных условиях — твердые вещества, поэтому в процессе кристаллизации фторфлогопита они конденсируются на относительно холодных частях ростовой камеры и, следовательно, учесть долю влияния каждого из них на поведение расплава слюды не представляется возможным. Исходя из соображений корректности опытов все исследования проводились в атмосфере газов, состав и давление которых в кристаллизаторе могли быть описаны достоверно.

В изобарических условиях поведение фторфлогопита в атмосфере водорода и аргона достаточно сходно. Здесь четко выделяются три температурных интервала, каждый из которых характеризуется различными скоростями испарения вещества (рис. 25). В этих газах при температурах ниже температуры плавления (1660 К) потери массы составляют примерно  $5 \cdot 10^{-3} \text{ г/}(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  (измерения проводились при 1 МПа). В интервале температур 1660—1720 К скорость испарения резко возрастает до  $0,24 \text{ г/}(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  для аргона и  $0,44 \text{ г/}(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  для водорода. При температуре около 1770 К скорости испарения достигают  $0,38 \text{ г/}(\text{м}^2 \cdot \text{с})$  для аргона и

0,76 г/(м<sup>2</sup>·с) для водорода. Вычисленные значения энергии активации для этих температурных интервалов приведены в табл. 7.

Характер разложения фторфлогопита в твердой фазе при нагревании до температуры 1640 К в среде водорода, аргона и тетрафторида кремния различен. В атмосфере аргона независимо от давления газа ( $P_{\text{Ar}} = 1$ —20 МПа) происходит разложение слюды, особенно заметное при 1650 К. Слюда разлагается с выделением фторидов, образуя агрегат форстерита. При  $T = 1450$  К образуются отдельные крупные зерна этого минерала, при  $T \sim 1550$  К формируется мелкозернистый агрегат форстерита при  $T = 1640$  К — весьма своеобразные зерна этого минерала. Таким образом, в этих условиях фторфлогопит практически полностью теряет фтор, калий, алюминий и частично кремний, в результате чего образуется чистый форстерит.

В атмосфере водорода процесс разложения слюды столь же интенсивен, но идет несколько иным путем. Продуктами разложения фторфлогопита являются в основном минералы гумитовой группы  $n \text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot m \text{MgF}_2$ , присутствуют лейцит и форстерит. Следовательно, калий и алюминий теряются почти полностью, заметно уменьшается количество кремния и фтора, причем в меньшей степени, чем в атмосфере аргона. Следует отметить, что этот процесс весьма интенсивен лишь с поверхности пластин слюды, а с торцов развивается очень медленно.

При нагревании в атмосфере тетрафторида кремния фторфлогопит разлагается очень медленно. При выдержке пластин слюды ( $T = 1480$  К) в токе  $\text{SiF}_4$  в течение 1 ч видимых изменений в кристаллах слюды не обнаруживается даже при микроскопических исследованиях. По результатам сравнительного изучения температурных зависимостей удельного сопротивления образцов фторфлогопита, предварительно подвергнутых нагреву в атмосфере водорода и фторида (рис. 26), установлено, что термообработка слюды в токе  $\text{SiF}_4$  даже несколько улучшила ее диэлектрические свойства по сравнению с исходным образцом, а нагрев в водороде привел к полному разрушению фторфлогопита и, следовательно, к резкому ухудшению диэлектрических характеристик во всем исследованном диапазоне температур.

*Влияние условий роста на качество кристаллов.* В результате длительных и детальных работ были определены основные параметры процесса кристаллизации слюды на затравку, обеспечивающие удовлетворительный ориентированный рост кристаллов. Было определено, что наиболее приемлемым методом кристалли-

Таблица 7

Энергия активации испарения кристаллов и расплава фторфлогопита при 1570—1770 К

Т, К	Энергия активации $E_A$ , кДж/моль	
	Водород	Аргон
1570—1660	311,7	287,0
1660—1720	1694,9	1662,7
1720—1770	290,0	244,3

зации слюды на затравку является метод Бриджмена — Стокбаргера при скорости опускания тигля 0,5—1 мм/ч и менее. На качество выращенных кристаллов влияют состав и методы подготовки шихты, материал тигля, форма фронта кристаллизации, характер температурного поля в кристаллизаторе и многое другое.

К материалу тигля предъявляются достаточно жесткие требования: он должен быть инертным по отношению к оксифторидному расплаву, не должен размягчаться при температурах, превышающих температуру плавления кристаллизуемого вещества; теплопроводность материала тигля должна быть достаточно высокой, но не превышать теплопроводности кристаллизуемого вещества; упругость паров материала тигля должна быть в условиях кристаллизации низкой; плотность материала тигля должна исключать возможность диффузии газов из тигля в печь и обратно. При кристаллизации слюды в разное время и разными исследователями в качестве материала тигля применялись платина, графит, различная керамика. Лучшим материалом оказалась платина, но, учитывая перспективу использования метода кристаллизации слюды на затравку в промышленном масштабе, применение ее было признано нерациональным. Хорошие результаты были получены при использовании молибдена. Все исследования по кристаллизации слюды на затравку, приведенные в настоящей работе, были осуществлены в молибденовых тиглях.

Процесс кристаллизации слюды на затравке из расплава будет эффективным только в случае получения качественных кристаллов во всем объеме слитка. В связи с этим к составу шихты предъявляются еще более жесткие требования, чем при спонтанном способе. В качестве исходной шихты применяли смеси (табл. 8), приготовленные из природных компонентов (калиевого полевого шпата  $KAlSi_3O_8$ , периклаза  $MgO$ , кварцевого песка

Таблица 8

Содержание компонентов (в моль) в шихтах различных составов

Компоненты	Составы шихты				
	I	II	III	IV	V
$SiO_2$	3,0 (40,66)*	—	1,67 (26,20)	3,0 (40,85)	3,0 (42,79)
$MgO$	2,0 (18,19)	2,0 (19,14)	3,0 (28,64)	2,5 (22,84)	3,0 (28,70)
$Al_2O_3$	0,5 (11,50)	—	0,33 (9,06)	0,5 (11,55)	0,33 (8,07)
$MgF_2$	1,0 (14,06)	1,0 (14,79)	—	0,5 (7,06)	—
$K_3AlF_6$	—	—	—	—	0,33 (20,44)
$K_2CO_3$	0,5 (15,59)	—	—	—	—
$KHF_2$	—	—	—	1,0 (17,70)	—
$K_2SiF_6$	—	—	0,33 (21,26)	—	—
$KAlSi_3O_8$	—	1,0 (66,07)	0,33 (14,84)	—	—

\* Здесь и далее в скобках дано содержание, выраженное в процентах.

$\text{SiO}_2$ ) и химических реактивов ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ). Вначале были исследованы составы шихт, применявшиеся при кристаллизации слюды спонтанным способом, так как в этом случае в некоторых циклах были получены крупные совершенные кристаллы слюды. В качестве шихты использованы также мелкокристаллическая и переплавленная слюды с добавками фторидов (3 %  $\text{K}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{KHF}_2$ ,  $\text{MgF}_2$ ; 3—5 %  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ), 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 наблюдается ячеистый рост слюды. Кристаллы слюды в процессе роста захватывают большое количество включений, становятся более хрупкими, теряют прозрачность. Удовлетворительные пластины были выделены из слитков, полученных из менее летучих шихт составов I и V (см. табл. 8). В результате нагревания шихт составов I, III, IV происходит пиролиз основных компонентов этих шихт ( $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ ,  $\text{KHF}_2$ ). Образующиеся газообразные продукты (например,  $\text{SiF}_4$  и  $\text{HF}$ ) взаимодействуют с другими компонентами шихты, обуславливая появление примесей и дефектный рост кристаллов. Количество минеральных примесей составляет около 5 %. Фазовый состав примесей разнообразен: хондродит в виде призматических агрегатов, форстерит в виде мелких зерен и 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. Незначительное отклонение состава шихты от стехиометрии приводит к выделению дополнительных примесей, а иногда и к нарушению ориентированного роста кристаллов, например, при введении 5 %  $\text{K}_2\text{SiF}_6$ . Среди минеральных примесей встречаются плоскопризматические агрегаты норбергита и хондродита, мелкокристаллические фториды ( $\text{K}_2\text{MgF}_4$ ,  $n=1,378\text{—}1,380$ ;  $\text{KMgF}_3$ ,  $n=1,399$ ) и стеклофаза ( $n=1,470$ ).

Наиболее совершенные кристаллы слюды получены в случае применения шихты из мелкокристаллической слюды. Кристаллы слюды прозрачны и легко расщепляются по спайности. Примеси по плоскости спайности слюды представлены хондродитом в виде призматических и дендритных агрегатов, корочками мелкокристаллического амфибола ( $Np=1,586$ ;  $Ng=1,608$ ). Количество примесей в слитках составляло менее 0,1 %. Химический анализ полученных слюд показал, что независимо от колебаний состава исходной шихты слюды имели почти постоянный, близкий к теоретическому химический состав (табл. 9).

Качественные кристаллы в экспериментах получены из гомогенного расплава стехиометрического состава. С целью создания

Таблица 9

Химический состав полученных слюд, %

Состав шихты*	Компоненты, %										
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	FeO	MgO	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	П. п. п.	F	O = F <sub>2</sub>	Mo
I	43,80	12,59	0,08	—	29,28	0,13	8,72	0,25	8,04	3,38	—
II	42,90	13,03	0,07	—	29,03	0,15	9,58	0,60	8,40	3,54	—
III	43,17	13,09	0,01	0,03	29,68	0,07	9,66	—	6,88	2,89	0,05
Мелко-кристаллическая слюда	42,90	12,23	0,11	—	29,03	0,14	9,58	0,75	8,24	3,47	He обн.

\* Номера составов шихты даны по табл. 8.

гомогенного расплава шихту состава II предварительно сплавляли по следующей методике. Шихта плавилась при 1400—1410 °С, затем охлаждалась до 1200 °С, при этом тигель опускался в печи с температурным градиентом (10—20 °С/см) со скоростью 3 мм/ч; затем тигель возвращали в горячую зону таким образом, чтобы оставить в нижней части образовавшиеся кристаллы слюды как затравочные, и проводили опускание с меньшей скоростью (2 мм/ч). Образовавшиеся кристаллы слюды имели отчетливую 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 около 1 % примесей, так как шихта (переплавленная смесь состава II) была загрязнена примесями. Следовательно, наиболее совершенные кристаллы слюды на затравку можно получить при использовании шихты, состав которой приближается к стехиометрическому составу слюды, и которая представлена в виде одной фазы, например мелкокристаллической слюдой.

*Влияние геометрии теплового поля кристаллизатора на качество кристаллов.* Влияние формы поверхности фронта кристаллизации (ПФК) на качество выращиваемых кристаллов общеизвестно. Различают ПФК плоскую, вогнутую или выпуклую по отношению к расплаву. Лучшие кристаллы фторфлогопита получены при плоской ПФК, отражающей отсутствие радиальных градиентов в кристаллизаторе. При выпуклой и особенно вогнутой ПФК всегда существует возможность поликристаллического или дендритного роста кристалла, возникновения термических напряжений в кристалле, захвата примесей на фронте кристаллизации

и т. п., что, в конечном счете, проявляется в дефектном росте кристаллов слюды.

Один из наиболее эффективных приемов, позволяющих свести к минимуму радиальный температурный градиент,— использование двойного тигля («тигель в тигле») с заполнением промежутка между тиглями либо инертным материалом, например оксидом алюминия, либо родственным расплавом. Большое влияние на форму ПФК в этом случае имеют геометрия кристаллизатора, соотношение размеров основного и защитного тиглей, свойства вещества, заполняющего пространство между тиглями. Второй фактор, существенно влияющий на форму ПФК,— распределение температур по вертикальной оси тигля, определяемое как геометрией нагревателя, так и теплоотводом через растущий кристалл.

С целью определения условий получения кристаллов фторфлогопита без газовых включений при кристаллизации на затравке было изучено влияние характера температурного поля по оси печи в случае применения метода направленной кристаллизации [35]. Опыты проводились в лабораторных шахтных вертикальных печах с молибденовыми нагревателями, работающими в водородной среде. Тигель перемещали со скоростью 1 мм/ч. Кристаллизация слюды осуществлялась в молибденовых тиглях диаметром 29 мм и высотой 150 мм. В качестве затравки использовали пластины слюды, полученной методом спонтанной кристаллизации. Затравку из пластин, ориентированных плоскостью спайности параллельно оси тигля, подгоняли плотно по внутреннему сечению тигля и помещали в нижнюю его часть. Объем тигля над затравкой плотно заполняли мелкокристаллической слюдой. Заполненные таким образом тигли закрывались с обоих концов молибденовыми крышками, которые приваривались к тиглю плотным швом. Снаряженный таким образом тигель помещался коаксиально во второй молибденовый тигель большего размера и пространство между стенками заполнялось молотым фторфлогопитом. Температура замерялась вольфрам-рениевыми термопарами по наружной стенке кристаллизатора.

Были проведены опыты по кристаллизации фторфлогопита на затравке при различном распределении температур по высоте тигля. Необходимое температурное поле в рабочей шахте печи

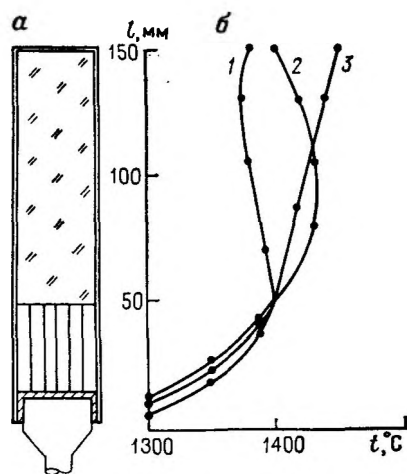


Рис. 27. Различные типы распределения температуры по вертикальной оси кристаллизатора:

а — кристаллизатор; б — кривые распределения температуры, отражающие градиенты температуры изменяющегося знака (1), отрицательный (2) и положительный (3)

создавалось путем подбора шага намотки нагревателя. На рис. 27 представлены кривые распределения температур по высоте тигля после стабилизации печи. Кривая 1 показывает уменьшающуюся температуру по высоте тигля. В этих опытах тигель с затравкой устанавливали таким образом, чтобы максимальная температура совпадала с верхом затравки. Температурный градиент на фронте кристаллизации был в пределах 5—25 °С/см. На кривой 2 представлено изменяющееся температурное поле по высоте тигля, градиент температур на фронте кристаллизации был также 5—25 °С/см. В обоих случаях наблюдался устойчивый нарост слюды на затравку, однако были получены некондиционные пластины слюды из-за большого количества газовых включений.

В результате серии опытов в поле с возрастанием температуры по высоте тигля (кривая 3) и с температурным градиентом на фронте кристаллизации 10—20 °С/см выращены кристаллы слюды без газовых включений. Это можно объяснить тем, что с увеличением температуры расплава по высоте тигля уменьшается его вязкость, и газовая фаза, образующаяся на фронте кристаллизации, может перемещаться в верхнюю часть тигля.

На рис. 28 изображено оптимальное распределение температур по оси шахты печи, при котором получены лучшие кристаллы слюды. Радиальные градиенты в кристаллизаторе, имеющие место в данных условиях, изучены с помощью измерительной ячейки. Для измерений внешний тигель заполнялся расплавом фторфлогопита, внутренний — оксидом алюминия. При данной геометрии кристаллизатора перепад температур по радиусу внутреннего тигля не превышает 2 °С, т. е. радиальный градиент практически отсутствует. Такое распределение температур существует лишь в конструкции, состоящей из двух цилиндрических коаксиальных тиглей, внутренний из которых имеет достаточно малый диаметр (20—25 мм). Известно, что фторфлогопит нарастает на затравку лишь в плоскости спайности, т. е. растет как двумерная пластина, поэтому оптимальным с точки зрения получения качественных кристаллов является тигель прямоугольного поперечного сечения. Нагреватели стандартных установок для выращивания кристаллов имеют, как правило, цилиндрическую форму. В связи с этим практический интерес представляет распределение температур в поперечном сечении при следующих комбинациях формы кристаллизатора и нагревателя: 1) двойной кристаллизатор прямоугольного сечения в цилиндрическом нагревателе; 2) наружный цилиндрический и внутренний прямоугольный тигли в цилиндрическом нагревателе.

Все измерения проведены пучками термопар типа ВР 5/20, горячие спай которых располагались в характерных точках измерительных ячеек, соответствующих конструкциям тиглей. Измерения проводились в одной горизонтальной плоскости кристаллизатора. Точность измерения температуры составляла  $\pm 2$  °С. Цель данных исследований — подбор геометрии кристаллизатора, обеспечивающей во внутреннем тигле минимальные радиальные гради-

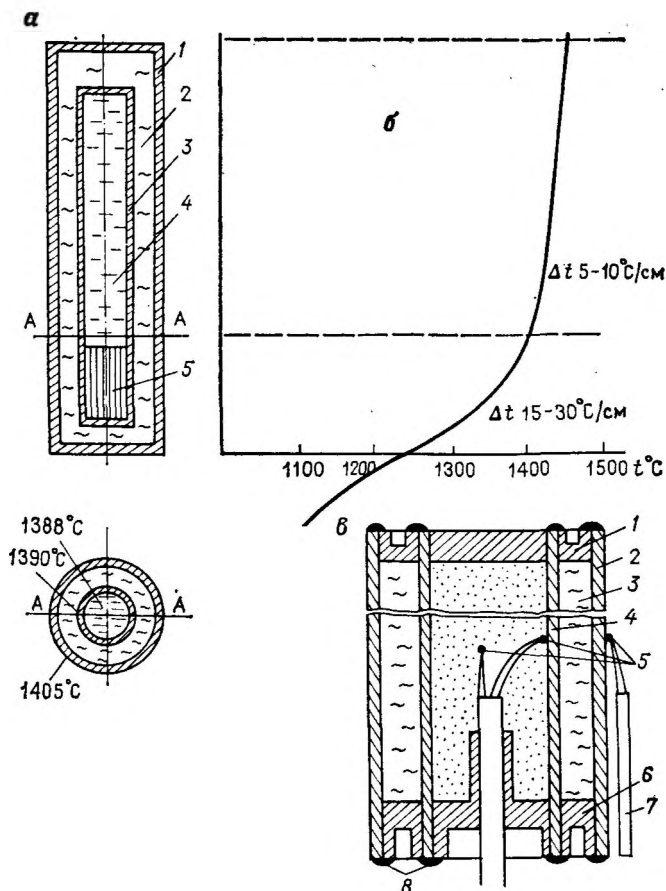


Рис. 28. Температурные условия кристаллизации слюды на заправку:

*а* — кристаллизатор: 1 — внешний тигель; 2 — оксифторидный расплав; 3 — внутренний тигель; 4 — расплав фторфлогопита; 5 — заправочные кристаллы; *б* — оптимальное распределение температуры по оси кристаллизатора; *в* — измерительная ячейка: 1 — крышка тигля; 2 — внешний тигель; 3 — оксифторидный расплав; 4 — внутренний тигель; 5 — горячие спай термопар; 6 — дно тигля; 7 — алундовые чехлы термопар; 8 — сварные швы

енты. Измерения проведены на установке типа СШВ, имеющей вольфрамовый цилиндрический нагреватель диаметром 140 мм. Температура нагревателя во всех опытах была одинаковой (1520 °С). На рис. 29, *а* приведено распределение температуры в сечении нагревателя без кристаллизатора. Радиальный градиент составляет около 6 °С/см. Тигель, помещенный внутрь нагревателя, существенно искажает тепловое поле.

Двойной уплощенный тигель. Сечение внешнего тигля 110×30 мм, внутреннего 90×10 мм. В центральной части такой конструкции (рис. 29, *б*) устанавливается температура около 1320 °С. Изотермы вытянуты по длинной стороне тигля. Вне



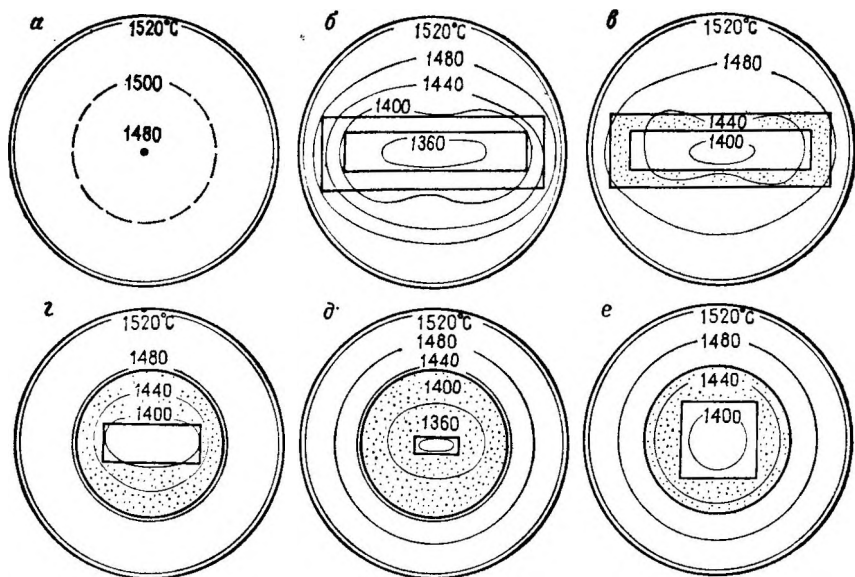


Рис. 29. Горизонтальные сечения температурных полей в кристаллизаторах различной геометрии:

а — нагреватель без кристаллизатора; б — двойной плоский тигель без расплава; в — двойной плоский тигель с расплавом; г, д, е — кристаллизаторы с цилиндрическим внешним и прямоугольным внутренними тиглями разного размера

кристаллизатора радиальный градиент составлял  $12\text{--}20\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ , между стенками внутреннего и внешнего тиглей  $40\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$  (по короткой оси тигля). При заполнении внешнего тигля расплавом фторфлогопита тепловое поле изменяется не только в кристаллизаторе, но и вне его. Температура внешней стенки кристаллизатора повышается до  $1480\text{--}1440\text{ }^{\circ}\text{C}$ , внутреннего тигля — до  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Соответственно уменьшаются радиальные градиенты во внутреннем тигле, составляющие по длинной оси около  $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ , по короткой — около  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ . Форма ПФК в этом случае — сильно выпуклая в сторону расплава (рис. 29, в).

Внешний цилиндрический и внутренний прямоугольный тигли. Такая конструкция обеспечивает меньшие радиальные градиенты температуры. На рис. 29, г, д, е приведены варианты кристаллизатора, различающиеся соотношением размеров тиглей. Для неравностороннего внутреннего тигля оптимальные результаты получены при следующих соотношениях отдельных частей конструкции (см. рис. 29, д): 1) диаметр внешнего тигля равен  $0,75$  диаметра нагревателя; 2) длинная сторона внутреннего тигля равна  $0,5$  диаметра внешнего тигля; 3) соотношение сторон внутреннего тигля  $1:3$ . В этом случае радиальные градиенты не превышают  $5\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{см}$ , что приводит к слабовыпуклой ПФК.

Таблица 10

Структурно-химическая характеристика кристаллов фторфлогопита, выращенных из перегретых расплавов

Образец слюды	Структура фторфлогопита				
	Межслоевой промежуток	Октаэдрическая сетка	Тетраэдрическая сетка	Анионная часть	Дополнительные анионы
Среда — водород					
Исходный	$K_{0,79}Na_{0,02}$	$Mg_{2,97}Al_{0,03}$	$Al_{1,0}Si_{3,0}$	$O_{9,80}$	$F_{1,96}O_{0,04}$
Перекристаллизованный при 1410 °C	$K_{0,80}Na_{0,02}$	$Mg_{2,98}Al_{0,02}$	$Al_{0,99}Si_{3,01}$	$O_{9,81}$	$F_{1,95}O_{0,05}$
Исходный	$K_{0,80}Na_{0,02}$	$Mg_{2,98}Al_{0,02}$	$Al_{1,0}Si_{3,0}$	$O_{9,80}$	$F_{1,94}O_{0,06}$
Перекристаллизованный при 1470 °C	$K_{0,85}Na_{0,02}Mg_{0,13}$	$Mg_{2,94}Al_{0,06}$	$Al_{1,04}Si_{2,96}$	$O_{9,88}$	$F_{1,81}O_{0,19}$
Исходный	$K_{0,78}Na_{0,05}$	$Mg_{2,97}Al_{0,03}$	$Al_{0,99}Si_{3,01}$	$O_{9,81}$	$F_{1,95}O_{0,05}$
Перекристаллизованный при 1490 °C	$K_{0,82}Na_{0,06}Mg_{0,12}$	$Mg_{2,92}Al_{0,08}$	$Al_{1,03}Si_{2,97}$	$O_{9,89}$	$F_{1,77}O_{0,23}$
Исходный	$K_{0,80}Na_{0,02}$	$Mg_{2,95}Al_{0,05}$	$Al_{0,98}Si_{3,02}$	$O_{9,95}$	$F_{1,98}O_{0,02}$
Перекристаллизованный при 1500 °C	$K_{0,84}Na_{0,03}Mg_{0,15}$	$Mg_{2,88}Al_{0,12}$	$Al_{1,04}Si_{2,96}$	$O_{9,98}$	$F_{1,86}O_{0,34}$
Среда — аргон					
Исходный	$K_{0,79}Na_{0,02}$	$Mg_{2,98}Al_{0,02}$	$Al_{1,0}Si_{3,0}$	$O_{9,89}$	$F_{1,94}O_{0,06}$
Перекристаллизованный при 1410 °C	$K_{0,80}Na_{0,02}$	$Mg_{2,99}Al_{0,01}$	$Al_{1,0}Si_{3,0}$	$O_{9,90}$	$F_{1,93}O_{0,07}$
Исходный	$K_{0,80}Na_{0,02}$	$Mg_{2,99}Al_{0,01}$	$Al_{1,0}Si_{3,0}$	$O_{9,89}$	$F_{1,95}O_{0,04}$
Перекристаллизованный при 1470 °C	$K_{0,81}Na_{0,01}$	$Mg_{3,0}$	$Al_{1,01}Si_{2,99}$	$O_{9,89}$	$F_{1,97}O_{0,03}$
Исходный	$K_{0,80}Na_{0,03}$	$Mg_{2,97}Al_{0,03}$	$Al_{0,98}Si_{3,02}$	$O_{9,91}$	$F_{1,96}O_{0,04}$
Перекристаллизованный при 1490 °C	$K_{0,78}Na_{0,03}$	$Mg_{2,98}Al_{0,02}$	$Al_{1,01}Si_{2,99}$	$O_{9,90}$	$F_{1,98}O_{0,02}$
Исходный	$K_{0,79}Na_{0,01}$	$Mg_{3,0}$	$Al_{0,98}Si_{3,02}$	$O_{9,90}$	$F_{1,87}O_{0,03}$
Перекристаллизованный при 1500 °C	$K_{0,79}Na_{0,02}$	$Mg_{2,99}Al_{0,01}$	$Al_{1,02}Si_{2,98}$	$O_{9,87}$	$F_{1,86}O_{0,34}$

Наиболее перспективна с точки зрения равномерного прогрева кристаллизатора по его сечению следующая конструкция: 1) диаметр внешнего тигля равен 0,5 диаметра нагревателя; 2) внутренний тигель квадратного сечения со стороной, равной 0,6 диаметра внешнего тигля. В этом случае (см. рис. 29, е) при температуре нагревателя 1520 °С максимальная температура во внутреннем тигле (по углам) достигает 1410 °С, а минимальная в центре тигля 1405 °С. Таким образом, радиальные градиенты в данной конструкции не превышают 2 °С/см, что гарантирует практически плоский фронт кристаллизации.

Итак, установлены следующие тепловые условия для выращивания качественного кристалла фторфлогопита:

- а) отсутствие радиальных градиентов в расплаве;
- б) постоянное возрастание температуры расплава по направлению вверх от затравки с градиентом 10—20 °С/см.

В этой связи представляет практический интерес выяснение максимально возможного перегрева расплава слюды, после которого наступает полное разложение расплава и прекращается рост кристалла. Для нахождения этого предела проведена серия экспериментов в атмосфере аргона и водорода при температурах расплава 1410, 1470, 1500 и 1560 °С. Естественно, что названные температуры характеризуют максимальную температуру расплава на некотором удалении от фронта кристаллизации, поскольку последний в любом случае проходит по изотерме кристаллизации. Для сопоставления состава исходного материала и полученных кристаллов все опыты проведены перекристаллизацией одного крупного спонтаннообразованного монокристалла фторфлогопита, химический состав которого определен заранее. После проведения ростовых циклов изучались химический состав полученных кристаллов и особенности структуры полученной слюды (табл. 10).

Устойчивый нарост фторфлогопита на затравку наблюдается при перегреве расплава до 1500 °С, при больших температурах состав расплава изменяется настолько, что рост кристалла прекращается. С увеличением перегрева в расплаве несколько уменьшается количество фтора и, как следствие, возрастает доля остальных компонентов. Изменения состава расплава при повышении температуры позволяют ионам магния частично занимать позиции в межслоевом промежутке, что приводит к нарушению структуры слюды. В октаэдрах кристаллической решетки несколько увеличивается число ионов алюминия. Эти изменения характерны для водородной атмосферы при температурах расплава до 1470 °С. В атмосфере аргона перегрев до 1500 °С не сказывается на составе кристаллов фторфлогопита. Следовательно, верхняя граница температуры расплава при выращивании фторфлогопита методом Стокбаргера соответствует 1450 °С для восстановительной среды в кристаллизаторе и 1500 °С — для инертной.

## Основы производства

Синтез искусственной слюды типа фторфлогопита проводится путем кристаллизации больших масс расплава в кристаллизационных электропечах. Основой синтеза являются кристаллизационное оборудование, шихта и температурный режим синтеза. Цех синтеза искусственной слюды состоит из трех отделений: кристаллизационного, подготовки шихты, разделки слитка.

### Оборудование

Основой электропечей для синтеза искусственной слюды являются три взаимосвязанных элемента: стальной контейнер для расплава (тигель), секционный нагреватель и защитная газовая среда. Использование малоуглеродистой стали в качестве материала для контейнера связано с относительной пассивностью железа по отношению к фторсиликатному расплаву и легкостью изготовления тигля из стали. Для защиты стального тигля от коррозии при высокой температуре служит защитная газовая среда. В такой среде надежно работает нагреватель кольцевого типа, изготовленный из молибденовой проволоки. Равномерный разогрев тигля и необходимый температурный режим обеспечиваются за счет того, что нагреватель состоит из нескольких независимо управляемых секций.

Конструкция кристаллизационной электропечи для проведения синтеза в защитной газовой среде (рис. 30) включает теплоизоляцию, заключенную в стальной кожух, и сквозную шахту, в которую помещаются стальной тигель и нагреватели из молибденовой проволоки, намотанные на огнеупорные трубки. Шахта печи плотно заполняется огнеупорной крошкой из дробленого алунда. Снизу и сверху печь герметично закрывается крышками. Печь работает на постоянном потоке газа, предохраняющем молибденовые и железные конструкции от окисления при высокой температуре. Температуру в печи измеряют термopарами, установленными в специальные колонки. Тигель заполняют шихтой через стальную трубу (горловину), вваренную в него и выходящую наружу печи через

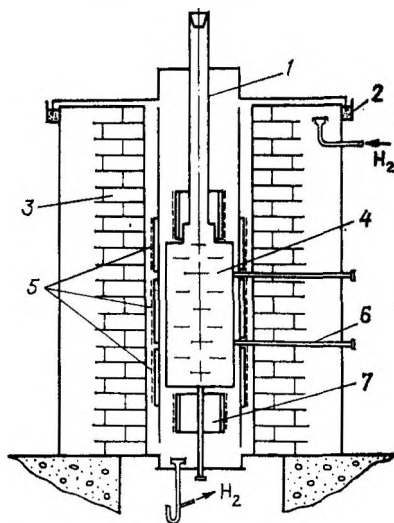


Рис. 30. Схема кристаллизационной печи:

1 — горловина тигля; 2 — гидрозатвор; 3 — теплоизоляция из огнеупорного кирпича; 4 — стальной тигель с расплавом; 5 — молибденовые нагреватели, намотанные на огнеупорные трубки; 6 — термopарные колонки; 7 — донный нагреватель

верхнюю крышку. При разборке печи огнеупорную крошку разгружают вниз через донное отверстие до полного освобождения от нее шахты, после чего извлекают тигель.

Использование чистого водорода в качестве защитной атмосферы имеет определенные недостатки: повышенная взрывоопасность и ухудшение теплоизоляционных свойств футеровки, которое связано с высоким коэффициентом теплопроводности водорода, превышающим в 8—10 раз таковой у других газов.

При такой конструкции электропечи применение методов точного контроля температуры осложнено высоким уровнем помех, возникающих, во-первых, за счет плохих электроизоляционных свойств алундовой крошки, заполняющей пространство между тиглем и обечайками печи с целью уменьшения их деформации при температурах синтеза (1300—1400 °C), во-вторых, за счет индуктивного влияния магнитного поля нагревателей, образующих соленоид, внутри которого размещаются токопроводящие объекты: тигель, расплав, термомпары и т. д.

Указанных недостатков лишена электропечь шахтного типа. Внутренняя шахта этой печи выложена клиновым корундовым легковесным кирпичом. Печь имеет шесть нагревателей, из которых три основных в виде синусоидальных колец из молибденовой проволоки укреплены на внутренней поверхности шахты, донный нагреватель вмонтирован в основание для установки тигля, верхний дополнительный установлен на тигле и шестой, опорный, вмонтирован в теплоизоляцию печи. Стальной тигель устанавливается в защитную керамическую обечайку, пространство между тиглем и обечайкой засыпается алундовой крошкой. Для контроля температуры служат боковые съемные термомпары, а также вертикальная термомпарная колонка, вводимая внутрь тигля или в промежуток между тиглем и обечайкой. Для регулирования температуры используются термомпары, подведенные непосредственно к нагревателям.

Кристаллизационная электропечь питается трехфазным током напряжением 220 В. Электрическая схема состоит из шести автотрансформаторов АОСК 250/10, включенных в цепи каждого из нагревателей, трех комплектов высокоточных регуляторов температуры ВРТ-3, снабженных механизмами для плавного изменения температуры, стабилизатора напряжения СТС-100. Используются регулирующие вольфрам-рениевые термомпары типа ВАР 5/20. Механизм плавного изменения температуры состоит из мотора и редуктора с коэффициентом редукции, меняющимся в широком интервале значений. С помощью шкива вал на выходе редуктора соединен с плавным регулятором задатчика измерительного блока И-102. Контрольные термомпары подведены через термостат и переключатель к потенциометру КСП-4.

Разогрев печи устанавливается в режиме ручного управления. Ток и напряжение нагревателей регулируются задатчиками ВРТ и автотрансформаторами АОСК; с помощью АОСК достигается и требуемое распределение температуры по высоте тигля как при

разогреве печи, так и в процессе гомогенизации расплава. После создания необходимого распределения температуры по высоте шахты печь переводится на автоматический режим регулирования, в котором заканчивается гомогенизация и проводится кристаллизация расплава. Способ автоматического регулирования температурой печи во время кристаллизации выбирается в зависимости от направления кристаллизации расплава. Если кристаллизация проводится снизу вверх, то первым включается редуктор медленного снижения температуры, установленный на приборе И-102 ВРТ-3, включенный в цепь донного нагревателя. Температура на основных нагревателях поддерживается постоянной. Может быть использован упрощенный вариант схемы регулирования температуры, в котором применены одна регулирующая термopа и один ВРТ-3. Регулировка температуры отдельных нагревателей осуществляется вручную с помощью АОСК. После того как требуемое распределение температуры в печи достигнуто, она переводится на автоматический режим регулирования по одной точке.

Вольфрам-рениевые термopары ВАР 5/20 показали себя наиболее надежными среди других видов высокотемпературных термopар при длительной работе в диапазоне температур 1300—1400 °С в среде защитного газа. Условием их устойчивой работы в аргоне служит отсутствие агентов окисления в печи, для чего требуются: тщательная осушка футеровки печи, применение качественной высокоглиноземистой керамики, продувка термopарных колонок аргонem и др. Измерения с помощью термopар предназначены для определения температуры на тигле и управления процессом синтеза. Неоднократные попытки установить термopару непосредственно в расплав слюды были неудачны из-за сильных электрических наводок на термopару и проникновения агрессивных компонентов расплава через защитный чехол.

Возможны различные варианты установки термopар около тигля. Наиболее точный замер температуры дает способ, при котором изолированные термopары помещают в вертикальную металлическую колонку (трубу) и засыпают огнеупорной крошкой. Труба, приваренная к тиглю, служит для защиты термopар от электрических наводок и имеет температуру, близкую к температуре тигля.

Начальные индивидуальные градуировки термopар ВАР 5/20 (диаметр 0,5 мм) при 1300—1400 °С дают разброс  $\pm 0,03$  мВ ( $\pm 2$  °С), по истечении 2500 ч работы этот разброс достигает  $\pm 0,06$ — $0,09$  мВ ( $\pm 5$ — $7$  °С). Эксплуатация термopар ВАР 5/20 при высоких температурах (1300—1400 °С) длительное время (250—2500 ч) в среде аргона приводит к уменьшению эффективности термо-э.д.с. (мВ/°С) и занижению температуры в среднем на 8—12 °С, что должно учитываться при измерениях. По сравнению с водородной средой это занижение температуры в 2—3 раза меньше, т. е. стабильность работы вольфрам-рениевых термopар в аргоне выше, чем в водороде.

Возможными причинами старения термопар при высокой температуре являются рекристаллизация термоэлектродов, увеличение содержания рения в проволоке ВАР-5 вследствие большего улетучивания вольфрама, чем рения, и диффузионный процесс перераспределения рения в корольке термопары.

В системе тиристорного управления поддержание и регулирование температуры проводятся косвенным путем, за счет стабилизации или программного изменения электрической мощности, подводимой к нагревателям печи. Система обеспечивает программное изменение мощности по трем из шести зон при одновременной стабилизации по остальным зонам. Точность поддержания напряжения (мощности) на нагревателях  $\pm 0,5\%$ . Система построена по принципу амплитудно-фазового управления тиристорами. Блок программный по времени БПВ8-01 предназначен для выработки сигнала задания по выданной программе в системе регулирования температуры с возможностью изменения программы без выключения блока. Управляющий сигнал представляет собой разность напряжений опорного (блок И-102) и сигнала датчика мощности. Напряжение управляющего сигнала поступает на вход регулирующего блока Р-111. С выхода Р-111 сигнал поступает на вход тиристорного усилителя У-252. Опорное напряжение изменяется автоматически согласно программе при помощи подавителя термо-э.д.с.

### *Составы шихты*

Многообразие составов шихт, используемых для синтеза фторслюды, связано с необходимостью снижения температуры плавления смеси, улучшения кристаллизационной способности расплава, уменьшения его корродирующего действия, компенсации потерь летучих, получения слюд с улучшенными характеристиками. Например, в табл. II приведены составы шихты из оксидов и фторидов, классифицированные по величинам отклонений атомных коэффициентов при этих элементах от стехиометрии фторфлогопита.

Наряду с химическим составом шихты для технологии синтеза искусственной слюды первостепенное значение имеют ее вещественный состав, подбор качественных сырьевых материалов, решение вопросов их предварительной подготовки и тесно связанные с типом шихты физико-химические особенности ее поведения при нагревании. Компоненты фторфлогопитовых шихт должны удовлетворять ряду требований. К ним относятся: промышленная доступность, достаточная чистота, относительно невысокая стоимость, технологичность.

Перечисленные свойства в наибольшей степени сочетаются в природном калиевом полевом шпате. Сравнительно доступный, дешевый и технологичный, он вносит более половины вещественного состава фторфлогопита, являясь источником калия, алюминия, кремния и кислорода. Магний вводится в составе периклаза

Таблица 11

## Классификация шихт по величинам атомных коэффициентов

Шихта	Коэффициенты в химической формуле		
	K	Mg	Al
Стехиометрическая	1,0	3,0	1,0
С избытком фтора	1,00	3,00	1,00
С избытком фтора и магния	1,00	3,10—4,00	1,00
С избытком фтора и калия	1,06—1,20	3,00	1,00
С недостатком кремния	1,00	3,00	1,00

Продолжение табл. 11

Шихта	Коэффициенты в химической формуле		
	Si	O	F
Стехиометрическая	3,0	10,00	2,00
С избытком фтора	3,00	9,50—9,88	2,24—3,00
С избытком фтора и магния	3,00	9,13—10,00	2,20—2,50
С избытком фтора и калия	3,00	9,70—10,00	2,20—3,00
С недостатком кремния	<2,30	<9,20	<3,00

и фтористого магния, последний служит и основным фторирующим компонентом. Для синтеза слюды желателно применение калиевого полевого шпата следующего состава (%):  $\text{SiO}_2 \leq 65$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  16—18;  $\text{K}_2\text{O} > 14$ ;  $\text{Na}_2\text{O} < 2$ ;  $\text{Fe}_2\text{O}_3 < 0,05$ ;  $\text{SiO}_2$  в виде кварца  $< 2$ . При использовании калиевого полевого шпата невысокого качества приходится либо корректировать состав введением тех или иных добавок (например, гидрофторида калия), либо уменьшать дозировку калиевого полевого шпата и частично заменять его кремнефторидом калия, глиноземом и кремнеземом. Таким образом, ассортимент соединений, применяемых при синтезе слюды типа фторфлогопита, достаточно широк.

При нагревании до 600 °C из шихт удаляется лишь вода. Реакции обесфторивания шихт начинаются при 600—700 °C и сводятся к разложению кремнефтористого калия (присутствующего во всех смесях в качестве либо основного компонента или добавки, либо промежуточного новообразования) с выделением газообразного фторида кремния. При 700—800 °C происходят реакции пирогидролиза фторидов с образованием фтористого водорода. В интервале 1000—1100 °C появляется фторсодержащая жидкая фаза, испаряющаяся при дальнейшем повышении температуры.

Синтез в твердой фазе — промежуточный этап расплавной кристаллизации. В процессе нагрева шихты происходят химические



реакции взаимодействия между ее компонентами. Важная роль в этих реакциях принадлежит жидкой и газовой фазам, определяющим кинетику слюдообразования. В зависимости от состава шихты первичное образование слюды наблюдается при разных температурах. Кинетика процесса зависит также от дисперсности компонентов шихты и ее однородности. Синтез в твердой фазе в шихтах стехиометрического состава протекает настолько интенсивно, что перед началом плавления эти шихты представляют собой мелкокристаллические спеки, состоящие полностью из фторфлогопита.

Полученные данные позволили обосновать целесообразность совмещения дегидратации с основным технологическим процессом и проведения этой операции непосредственно в кристаллизационной установке. Дериватографические исследования твердофазных реакций во фторфлогопитовых шахтах дали возможность количественно оценить неизбежные различия между исходными смесями и получаемыми расплавами, обусловленные образованием фторсодержащих и иных летучих в процессе нагревания. Указанные взаимодействия положены в основу расчета и составления различных типов слюдяных шихт.

Шихта для промышленного синтеза фторслюды должна удовлетворять следующим требованиям: а) состоять из дешевых и доступных компонентов; б) не содержать гигроскопичных и разлагающихся компонентов; в) состоять из минимально возможного количества компонентов и иметь возможно большую насыпную массу; г) содержать минимальное количество посторонних примесей; д) соответствовать санитарно-техническим требованиям. Перечисленным требованиям удовлетворяют составы шихты (см. табл. 8), отвечающие стехиометрии фторфлогопита. Наиболее часто применяются составы типа II и III, основой которых служит природный калиевый полевой шпат.

Подготовка отдельных компонентов шихты включает: 1) дробление кусковых материалов на щековой дробилке; 2) прокаливание дробленых и скомкованных компонентов в муфельной печи; 3) помол компонентов и просеивание через сито; 4) сепарирование дробленых компонентов; 5) хранение компонентов в герметичных бункерах.

При подготовке шихты соблюдается такая последовательность операций: 1) анализ компонентов на содержание влаги и посторонних примесей; 2) расчет шихты с учетом поправок на влажность и примеси; 3) взвешивание компонентов; 4) перемешивание шихты, заполнение тигля.

Для каждого цикла синтеза готовится отдельная партия шихты, которая полностью в нем используется. Часть приготовленной шихты идет на насыпное заполнение тигля, из другой части изготавливаются прессованные брикеты для досыпок в разогретый тигель.

## *Температурный режим синтеза*

Перед разогревом печь тщательно продувают защитным газом для удаления кислорода. Продувку ведут в течение всего цикла синтеза, температурный режим которого разбит на пять этапов.

Разогрев печи (этап I) проводится со скоростью около  $100\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{сут.}$  При температуре  $100\text{--}500\text{ }^{\circ}\text{C}$  проводят отгонку паров воды из тигля, заполненного шихтой. С этой целью горловину тигля продувают защитным газом, выносящим из тигля выделяющиеся из шихты пары воды. После отгонки влаги горловину герметизируют прижимной крышкой с резиновой прокладкой. Для стравливания избыточного давления в тигле к горловине посредством резинового шланга подсоединяется масляный затвор с расширительным бачком. Максимальная температура разогрева печи не должна превышать температуры размягчения материала тигля.

После расплавления слюдяной шихты, фиксируемого с помощью шупа, в несколько приемов проводится досыпка брикетированной шихтой через горловину до заполнения тигля расплавом (этап II). При этом в печи возникают достаточно резкие скачки температуры, обусловленные потреблением энергии на нагревание и плавление шихты. После досыпок горловина тигля герметизируется.

Расплав выдерживается при постоянной температуре в течение нескольких суток с целью гомогенизации химического состава (этап III).

Относительно быстрое охлаждение расплава ( $1\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ ) до температуры плавления шихты или несколько ниже — следующий (IV) этап. Цель такого охлаждения — сокращение времени нахождения расплава при высокой температуре. На этом этапе создается температурный градиент на тигле с целью обеспечения направленного роста кристаллов слюды. Величина создаваемого градиента зависит от линейных размеров тигля, начальный перепад температуры по всей высоте тигля составляет  $20\text{--}30\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

На последнем (V) этапе путем медленного охлаждения тигля с расплавом осуществляется кристаллизация слюды. Средняя скорость охлаждения составляет  $1\text{--}2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{сут.}$  Охлаждение с такой скоростью продолжается до полной кристаллизации расплава, фиксируемой шупом, после чего печь отключается. Остывание печи при отключенных нагревателях происходит со скоростью от  $8$  до  $2\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  и зависит от теплоизоляции.

## *Разделка слитка*

После полного остывания тигель извлекают из печи и с помощью автогена разрезают на части. Осматривают слиток и размечают участки, перспективные для разделки на кристаллы. Согласно разметке, слиток разрезают на токарном станке на блоки (рис. 31), которые подвергают обжиму под прессом с целью облегчения дальнейшей разделки. Из обжатых блоков выделяют пакеты



Рис. 31. Вид торца слюдяного блока ( $\varnothing$  0,5 м), образованного пересечением крупных пакетов кристаллов фторфлогопита

кристаллов, поступающие на ручную разделку, включающую раскалывание, щипку и калибрование пластин. Одновременно слюду сортируют.

**Монокристалльные пластины.** Фторфлогопит в виде бездефектных пластин разного размера является наиболее важным видом слюдяной продукции. На первом этапе из пакетов слюды выделяют подборы пластин, визуально чистых от включений. В дальнейшем подборы проверяются под микроскопом и из отсортированных подборов изготавливаются кондиционные пластины заданных размеров и качества, в соответствии с действующим ОСТ 41-07-039-85 на слюдяные пластины.

Слюда применяется в качестве высокотемпературного изоляционного материала для электровакуумных приборов. Выпускаются пластины с полезной площадью 1,5—25 см<sup>2</sup> и толщиной 0,1—0,5 мм. В пределах полезной площади не допускается наличие проколов, трещин, расслоений. Кристаллы должны выдерживать 30 термических циклов в инертном газе или вакууме (1 Па) при нагревании до 600 °С в течение 1 ч и последующем охлаждении до 20 °С.

Коэффициент теплового расширения в диапазоне 20—600 °С должен соответствовать: перпендикулярно к спайности  $(10,9 \pm 0,35) \cdot 10^{-6}$ ; параллельно спайности  $(7,9 \pm 0,1) \cdot 10^{-6}$ . После 2500 ч выдержки при 600 °С в вакууме (1 Па) удельное сопротивление при 600 °С должно быть не менее 10 ТОм·м.

Вакуумстойкая слюда используется в качестве вакуумной электро- и теплоизоляции. Пластины имеют полезную площадь до 25 см<sup>2</sup> при толщине 0,04—0,3 мм. Не допускаются: волнистость, трещины, проколы, сrostки и мозаичность, включения, видимые невооруженным глазом, пятна и загрязнения. Гибкость пластин при толщине 20 мкм не должна превышать 12 мм (диаметр огибаемого валика), при толщине 40 мкм — 20 мм. Эта слюда должна выдерживать без разрушений температуру 900 °С в течение 1 ч, охлаждение до —196 °С при одновременном воздействии вакуума 1 пПа в течение 1 сут и не менее 10 термических циклов при изменении температуры от —200 °С (15 мин) до +800 °С (15 мин) в условиях воздействия вакуума 1 пПа. Электрическая прочность  $E_{пр}$  (напряженность электрического поля, при которой происходит пробой) слюды при толщине образцов 0,1 мм не дол-

жна быть менее 60 кВ/мм (при 20 °С), а удельное сопротивление — не менее 5 ПОм·м.

Оптическая слюда применяется в окнах ультрафиолетового излучения и других оптических приборах, выпускается в пластинах с полезной площадью до 20 см<sup>2</sup> и толщиной 0,02—0,2 мм. В слюде не допускаются наличие пятен, расслоения, волнистости, двойников, недоснятий более 3 мкм. Допускается однородная или слабо волнистая интерференционная окраска в поляризованном свете. При толщине пластин 40—50 мкм пропускание в ультрафиолетовой части спектра, начиная с длины волны 170 нм и более, должно быть не менее 45 %. Оптическая слюда должна выдерживать без разрушения не менее 3 циклов изменения температуры от +500 до —70 °С в течение 15 мин, а также перепад давления не менее 0,3 МПа при диаметре 15 мм и толщине пластины 30 мкм, или диаметре 20 мм и толщине 45 мкм.

Радиодетальная слюда используется в качестве изоляционного материала в электровакуумных приборах. Выпускаются пластинки с полезной площадью до 2,5 см<sup>2</sup> и толщиной 0,1—0,4 мм, в пластинках не допускаются проколы, трещины, видимые невооруженным глазом включения, недоснятия более 5 мкм. Слюда должна выдерживать без разрушения нагрев до 950 °С (1 ч), не менее 3 термических циклов нагрева до 600 °С (15 мин) и охлаждения до —70 °С (15 мин). Электрические характеристики слюды должны соответствовать: диэлектрическая проницаемость в интервале 20—500 °С на частоте 1 МГц не более 6,3; тангенс угла диэлектрических потерь на частоте 1 МГц при 20 °С не более  $3 \cdot 10^{-4}$ , при 500 °С — не более  $1,5 \cdot 10^{-3}$ ; удельное сопротивление при 20 °С — 1 ПОм·м, при 500 °С — 1 ТОм·м; электрическая прочность не менее 100 кВ/мм.

*Пластинчатая слюда.* Отходы после шипки и калибрования слюдяных подборок используются для изготовления скрапа. Этот вид слюдяной продукции представлен достаточно чистыми пластинами, имеющими ростовые дефекты или механические повреждения.

Скрап искусственной слюды марки СИ-1-СПБ (ТУ 41—07—108—80) представляет собой пластины произвольной формы. Допустимое количество примесей в скрапе составляет не более 8 %, содержание сростков из стеклофазы — не более 30 %. Первичный скрап представляет собой монокристаллы и сростки, содержащие в качестве основной примеси стеклофазу, и составляет до 70 % от массы слитка. Толщина пластинок слюды в первичном скрапе фторфлогопита колеблется от 0,2 до 0,7 мм при приведенном диаметре пластинок 10—20 мм. Этот вид сырья освобождается от стеклофазы путем ручной подковки или при пропускании его через валковые дробилки. Вторичный скрап фторфлогопита получается при доведении отдельных пластин до деловых подборок и не содержит стеклофазы. Диаметр пластин вторичного скрапа более 15 мм, толщина 0,08—0,2 мм. Вторичный скрап составляет примерно 20 % от массы слитка.

Искусственная слюда расщепляется труднее, чем природная, при выходе деловых фракций 5—10 % от исходного сырья, причем фракционный состав слюдяной пульпы показывает, что основная масса слюдяных чешуек имеет более значительную толщину по сравнению с природными слюдами. Для уменьшения толщины кристаллов фторфлогопита используется прокатка их в пленке. Физическая сущность улучшения качества прокатки в пленке заключается в том, что усилие сдвига в эластичной пленке передается на кристаллы слюды более равномерно, не повреждает поверхности кристаллов и не переизмельчает их. Верхние и нижние слои фторфлогопита, находясь в контакте с пленкой, не перемещаются относительно нее, и усилие сдвига целиком воздействует на пакет кристалла, сдвигая его пластины друг относительно друга. Эластичная деформация пленки в направлении движения ленты позволяет увеличить перемещение пластинок фторфлогопита друг относительно друга и способствует более тонкому расщеплению. Поскольку при этом способе расщепления количество нарушений поверхности слюды значительно меньше, чем при прокатке валиками без пленки, выход деловой фракции фторфлогопита значительно увеличивается.

Одним из способов получения частиц фторфлогопита, достаточно крупных по площади и тонких, является двойная прокатка слюды с промежуточным термированием между прокатками. Если подвергнуть кристаллы фторфлогопита прокатке при смачивании раскрывшихся при этом поверхностей кристаллов водой, то в свежеобразованные полости попадут вода и воздух, которые при дальнейшей операции нагревания до температуры 400—500 °С расширяются и вспучивают кристаллы слюды. Вспучивание за счет искусственно введенной внутрь кристалла воды позволяет при вторичной прокатке получать более тонкое расщепление при значительно меньшем повреждении кристалла по площади. Полученная после такой прокатки фторфлогопитовая пульпа имеет более качественный фракционный состав.

После диспергирования фторфлогопитовая пульпа подвергается кипячению в воде. В процессе кипячения вода насыщается воздухом, нагнетаемым компрессором. При этом чешуйки слюды, нерасщепленные в процессе диспергирования, расщепляются за счет мягкого режима кавитации, происходящей в кипящей воде. Расщепление слюдяных частиц происходит только по толщине без изменения по площади вследствие небольшой величины энергии кавитационного процесса. Полученная фторфлогопитовая пульпа, предназначенная для отлива слюдопластовой бумаги, состоит из более однородных чешуек слюды, поскольку коэффициент вариации толщины и среднего приведенного диаметра чешуек меньше, чем при обычном способе диспергирования слюды.

*Молотая слюда.* Молотая слюда в виде порошка марки СИ-1-МН используется в качестве термостойкого и армирующего материала для электроизоляционных изделий. Ее изготавливают из бракованных слитков и блоков слюды, не подлежащих разделке

Таблица 12

## Характеристики молотой слюды (ТУ 41—01—07—965—80)

Показатели	Норма		Методы испытаний
	1 сорт	2 сорт	
Тонина помола, остаток на сетке № 0,28, %, не более	5	10	По ГОСТ 19572—74
Содержание влаги, %, не более	0,5	0,5	По ГОСТ 19574—74
Содержание примесей, %, не более	3	10	По ГОСТ 13319—80

на монокристаллы. Помол осуществляется на шаровой мельнице. Молотая слюда выпускается двух сортов (табл. 12).

### Свойства кристаллов фторфлогопита и электроизоляционных материалов на его основе

#### Монокристаллический фторфлогопит

Кристаллохимические особенности структуры фторфлогопита обуславливают редкое сочетание важных технических свойств, определяющих широкие возможности использования этого материала в различных областях техники. Монокристаллический фторфлогопит легко расщепляется на тонкие (до 10—20 мкм) листочки, обладает высокой химической и температурной стойкостью, термостойкостью, прозрачностью в широком оптическом диапазоне, низким газоотделением при высоких температурах в вакууме, низкими диэлектрическими потерями, высоким удельным и поверхностным сопротивлениями и другими свойствами (табл. 13).

Пластины фторфлогопита, прокаленные на воздухе при 900 °С в течение 100 ч, не изменили своей прозрачности и гибкости; отсутствуют изменения в массе пластин. Потери массы после 100 ч выдержки при 950 °С составляют  $1,5 \cdot 10^{-3}$  мг/см<sup>2</sup>, причем оптические свойства слюды не изменились.

Поскольку фторфлогопит применяется в качестве нагревостойкого диэлектрика, электрические свойства пластин слюды (толщиной 30—40 мкм) измерены в широком температурном интервале (рис. 32). Параллельно были измерены электрические свойства природных слюд, что позволило установить значительное превосходство по электрическим свойствам искусственной слюды. Разница в значениях  $\rho$ , полученных в диапазоне температур 20—300 °С в вакууме и на воздухе, объясняется степенью удаления влаги, адсорбированной пластинами фторфлогопита из воздуха до помещения их в измерительную камеру. По мере удаления влаги из слюды значения  $\rho$ , полученные в разных средах в интервале температур 400—600 °С, сравниваются.

Электрическая прочность  $E_{пр}$  искусственной слюды в вакууме находится на уровне значений, полученных в воздушной среде

Таблица 13

## Характеристика свойств фторфлогопитита и природной слюды

Свойства	Фторфлогопит	Природные слюды	
		Флогопит	Мусковит
Плотность, г/см <sup>3</sup>	2,87—2,90	2,70—2,85	2,76—3,10
Твердость по твердому ПМТ-3, ГПа	1,18—1,37	—	1,00—1,05
Удельная работа расщепления, Дж/м <sup>2</sup>	0,93	—	0,51
Модуль упругости, ТПа	0,157—0,177	0,137—0,167	0,147—0,172
Гигроскопичность при 20 °С, %	0,05	0,1—0,77	0,02—0,65
Теплопроводность, Вт/(м·К)			
при 700 °С	0,21	—	—
при 1300 °С	0,75	—	—
Температурная устойчивость, °С	950 (длительно) 1000 (менее 1 ч) 1100 (менее 10 мин)	200—600	200—600
Коэффициент термического расширения при 20 °С			
перпендикулярно спайности	$1,0 \cdot 10^{-5}$ — $1,6 \cdot 10^{-5}$	—	—
вдоль спайности	$0,7 \cdot 10^{-5}$ — $1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,3 \cdot 10^{-5}$ — $1,4 \cdot 10^{-5}$	$0,9 \cdot 10^{-5}$ — $1,2 \cdot 10^{-5}$
Газоотделение при 450 °С, усл. ед.	5	—	25

φ Удельное сопротивление, Ом·м

при 20 °С

при 500 °С

при 700 °С

Поверхностное сопротивление при влажности 60 %  
и 20 °С, Ом

Тангенс угла диэлектрических потерь

на частоте 1 кГц при 20 °С

» » » при 500 °С

на частоте 1 МГц при 20 °С

» » » при 500 °С

Пробивное напряжение, кВ

при толщине образца 30 мкм

» » » 50 мкм

Относительная диэлектрическая проницаемость  
при 20 °С

Оптическая прозрачность

Механическая обработка

$1 \cdot 10^{15} - 3 \cdot 10^{16}$

$5 \cdot 10^{11} - 5 \cdot 10^{12}$

$2 \cdot 10^{10}$

$1,5 \cdot 10^{13} - 5 \cdot 10^{14}$

$0,5 \cdot 10^{-3} - 3,0 \cdot 10^{-3}$

$0,9 \cdot 10^{-2} - 1,1 \cdot 10^{-2}$

$0,9 \cdot 10^{-3} - 2,5 \cdot 10^{-3}$

$6,0 \cdot 10^{-3} - 1,5 \cdot 10^{-2}$

4,0—4,5

6,0—6,5

6,0—6,5

Бесцветен, прозрачен  
в диапазоне длин волн  
17—300 нм

Лучше, чем у природ-  
ной слюды

$5 \cdot 10^{11} - 1 \cdot 10^{12}$

$2 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^9$

—

$1 \cdot 10^{10} - 2 \cdot 10^{11}$

$0,8 \cdot 10^{-3} - 3,2 \cdot 10^{-2}$

—

$4,0 \cdot 10^{-3} - 5,0 \cdot 10^{-2}$

—

3,5—4,0

4,5—6,0

5—7

Обычно разноокрашена, сильное поглощение при  
280 нм

—

$1 \cdot 10^{12} - 1 \cdot 10^{13}$

$3 \cdot 10^9 - 1 \cdot 10^{10}$

—

$1 \cdot 10^{11} - 1,5 \cdot 10^{12}$

$1,0 \cdot 10^{-3} - 1,8 \cdot 10^{-2}$

—

$0,1 \cdot 10^{-2} - 0,9 \cdot 10^{-2}$

$3,2 \cdot 10^{-1}$

4,0

4,5—5,0

6—8



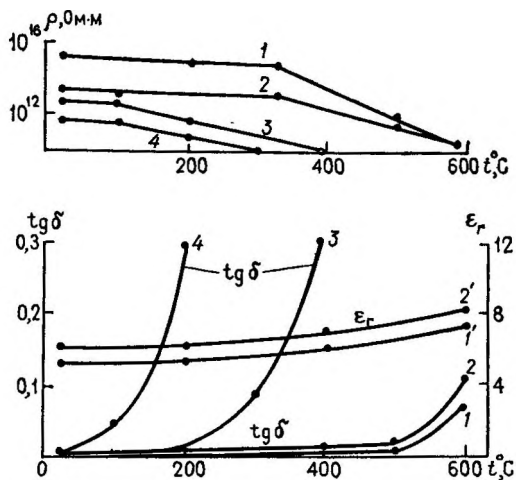


Рис. 32. Зависимость электрических свойств  $\rho$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $\epsilon_r$  фторфлогопита (1, 1', 2, 2'), мусковита (3) и флогопита (4) от температуры: 1, 1' — вакуум; 2, 2', 3, 4 — воздух

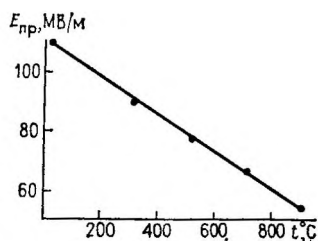


Рис. 33. Зависимость электрической прочности  $E_{\text{пр}}$  фторфлогопита от температуры

(рис. 33). Кристаллы слюды, не имеющие дефектов (трещин, недоснятий, включений и др.), обладают более высокими электроизоляционными свойствами.

Оптические характеристики искусственной слюды важны при использовании кристаллов фторфлогопита в различных оптических устройствах: термо- и вибростойких светофильтрах, фотосопротивлениях, фотоумножителях и т. п. Кристаллы фторфлогопита бесцветны и более прозрачны в широком интервале длин волн, чем мусковит, имеющий максимумы поглощения в ультрафиолетовой и инфракрасной областях спектра из-за наличия в его структуре железа в степени окисления 3 и гидроксила.

Монокристаллический фторфлогопит может быть рекомендован для длительного применения при температурах до 900—950 °C. Возможность его использования при более высоких температурах будет зависеть от конкретных требований, предъявляемых различными областями техники, в частности, от длительности воздействия высокой температуры, допустимого количества продуктов испарения, требуемой механической прочности и т. д. Искусственная слюда фторфлогопит не может быть заменена лучшими сортами природных слюд и поэтому применяется в особо ответственных приборах.

### Электроизоляционные материалы

Один из наиболее важных видов электроизоляционных материалов — слюдосодержащие материалы, несущие основную электрическую нагрузку: гибкие листовые и ленточные, формовочные и прокладочные. До получения фторфлогопита создание электроизо-

Таблица 14

Электрические свойства электроизоляционных материалов на основе фторфлогопита

Показатели	Фторфлогопит (0.1)*	Миканит (0.3)	Слюдапласт (0.3)	Пропиточ- ный состав (0.5)	Новомика- лекс (0.5)
$\rho$ , Ом·м:					
при 20 °С	$10^{14}$	$10^{12}$	$10^{10}-10^{11}$	$10^{12}$	$10^{12}$
при 500 °С	$10^{11}$	$10^{10}$	$10^8-10^9$	$10^8-10^7$	$10^7$
tg $\delta$ :					
при 20 °С	0,001—0,005	0,05	0,12	—	0,007
при 500 °С	0,002—0,02	0,08—0,10	0,25—0,50	—	0,5
$\epsilon_r$ :					
при 20 °С	6—7	6—9	6—8	—	7
при 500 °С	6,5—8	8—11	13—14	—	14
$E_{пр}$ , МВ/м:					
при 20 °С	80—100	20—27	20—22	25	30
при 500 °С	65—80	18—21	17—24	15	6

\* В скобках — толщина пластины в миллиметрах.

ляционных слюдосодержащих материалов с длительной рабочей температурой выше 600 °С было невозможным, так как природные слюды мусковит и флогопит при этих температурах разрушаются и теряют электроизоляционные свойства. Высокие электрические свойства искусственной слюды фторфлогопита в широком диапазоне температур (20—950 °С) явились предпосылкой для получения на его основе новых материалов, способных работать при высоких температурах в разных газовых средах.

Миканиты представляют собой непрессованные материалы, состоящие из трех слоев щипаной искусственной слюды, склеенной неорганическими связующими. Для получения миканитов марки НМ используется фосфатное связующее с разным кислотным числом. В исходном состоянии миканиты толщиной 0,3—0,4 мм — гибкие материалы, из которых можно формовать различные электроизоляционные изделия: трубки, гильзы, сегменты и др. Миканиты могут быть использованы в качестве гибкой листовой изоляции, прокладок и т. п. (табл. 14).

Для получения слюдопластовых листовых материалов из фторфлогопита используют два вида бумаг, которые изготавливают из мелкоразмерных кристаллов слюды, расщепленных на чешуйки механическим путем (бумаги марки СФ и СПФ). Бумага марки СФ состоит только из фторфлогопита, а бумага марки СПФ кроме того содержит в своем составе небольшое количество мусковита, кремнийорганический полимер или волокна поливинилового спирта [35]. Бумага отливается на плоскосетчатой слюдопластоделательной машине в рулоны и листы. На основе бумаг СФ и СПФ (или их сочетания со щипаным фторфлогопитом и связующим) изготавливаются слюдопластовые материалы, гибкие

в исходном состоянии и способные формоваться в различные электроизоляционные изделия. Слюдопласты отличаются от миканитов большей равномерностью по толщине, электрическим (см. табл. 14) и механическим свойствам. Из них можно формовать электроизоляционные изделия с меньшим радиусом закругления без значительного снижения электрической прочности, а также получать весьма тонкие (до 50—70 мкм) материалы. Слюдопласты на основе фторфлогопита могут применяться в электрических машинах и аппаратах, работающих длительно при температуре 600 °С и выше, в виде гибкой листовой и непрерывной ленточной изоляции, твердых и мягких гильз, прокладок и т. п.

Мелкокристаллическая порошкообразная фракция фторфлогопита применяется для получения электроизоляционных материалов высокой нагревостойкости — пропиточных составов и новомикалекса (см. табл. 14).

Пропиточный состав представляет собой жидкую суспензию, твердеющую при термической обработке. Связующим в составе является продукт гидролиза тетраэтоксисилана, наполнителем — фторфлогопит и алунд.

Новомикалекс — твердый композиционный материал, полученный из смеси порошков фторфлогопита и стекла при нагревании до 910 °С и давлении 10 МПа. Свойства новомикалекса в значительной степени зависят от электрических и физико-химических свойств стеклосвязки, используемой для его получения.

Проведенные ресурсные испытания в разных средах при температурах 500—600 °С показали [35], что свойства всех материалов на основе фторфлогопита стабильны в течение 8000—12 000 ч и имеют достаточно высокий уровень. Стабильность свойств этих материалов во времени при высоких температурах объясняется тем, что в них под воздействием высокой температуры происходят структурные превращения, выражающиеся во взаимодействии фторфлогопита со связующими (фосфатными, кремнийорганическими стеклами) и приводящие к образованию термически устойчивых неорганических материалов, обладающих по своей природе хорошими электрическими и механическими свойствами. Рабочая температура слюдоматериалов, предназначенных для использования в высоковольтном электротехническом оборудовании (3—6 кВ), составляет 600 °С, в случае использования этих материалов в низковольтном оборудовании (до 380 В) длительная рабочая температура может быть повышена до 850—950 °С.

*Материалы из щипаного фторфлогопита.* Для получения миканита марки НМ-1 применяется фосфатное связующее, кислотное число которого в исходном состоянии равно 426 мг КОН, а для миканитов НМ-2 и НМ-3 — связующее с кислотным числом 233 мг КОН. Миканит НМ-3 получен склеиванием листов бездефектной синтетической слюды без перекрытия. Толщина миканитов находится в пределах 0,28—0,40 мм. Перед исследованием электрических свойств миканиты термообрабатывались при 500 °С в течение 4 ч.

Таблица 15

Электрические свойства миканита после выдержки при 200 °С

Время термообработки, ч	Показатели	t, °С	
		20	600
1	$\rho$ , Ом·м	$1,0 \cdot 10^7$	$8,4 \cdot 10^8$
	$E_{пр}$ , МВ/м	30	14
	$\text{tg } \delta$	0,99	0,21
	$\epsilon_r$	9,7	5,5
3	$\rho$ , Ом·м	$6,0 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^9$
	$E_{пр}$ , МВ/м	35	17
	$\text{tg } \delta$	0,35	0,24
	$\epsilon_r$	5,6	6,0

Существенное влияние на электрические свойства миканитов оказывает кислотность связующего, использованного для их получения. Миканит НМ-2 имеет более высокие электроизоляционные свойства, чем миканит НМ-1, причем с повышением температуры эта разница все более увеличивается, и при температуре 600 °С миканит, полученный на связующем с меньшей кислотностью (233 мг КОН), имеет  $\rho$  на порядок выше, а  $\text{tg } \delta$  — в 5 раз меньше, чем миканит, полученный на связующем с кислотностью 426 мг КОН. Электрическая прочность миканита НМ-1 на 10—12 % ниже электрической прочности миканита НМ-2, составляющей (в МВ/м): на воздухе при 20 °С — 27,0, при 500 °С — 21,0; в вакууме при 20 °С — 39,8, при 500 °С — 31,6.

На электрические свойства миканита оказывает влияние и качество исходной синтетической слюды. Так, миканит НМ-3, полученный с применением бездефектных кристаллов синтетической слюды, имеет более высокие электрические свойства в диапазоне температур 20—600 °С, чем миканит НМ-2, изготовленный на слюде, имеющей дефекты (недоснятия, трещинки, сколы и др.). Электрическая прочность миканита НМ-3 в 1,5—2 раза выше, чем электрическая прочность миканита НМ-2.

Исследованы также электрические свойства миканита, изготовленного из рядовой синтетической слюды (с дефектами) и алюмофосфатного связующего, в зависимости от условий термообработки: 200 °С — 1 и 3 ч, 300 °С — 4 ч, 500 °С — 4 ч, 600 °С — 3 ч. Величины  $\rho$ ,  $\text{tg } \delta$  и  $\epsilon_r$  определяли в процессе нагревания от комнатной температуры до 600 °С с интервалом в 100 °С при подъеме температуры со скоростью 3—3,5 °С/мин; электрическую прочность определяли при комнатной и рабочей (600 °С) температурах.

Из табл. 15 видно, что лучшие данные получены после 3 ч термообработки, однако уровень свойств  $\rho$  и  $\text{tg } \delta$  при комнатной температуре низок. Дальнейшую термообработку материала проводили в течение 3—4 ч при более высоких температурах.

Величина электрической прочности, определенная при 15—35 °С, с повышением температуры обработки изменяется незначительно и составляет (МВ/м): при 300 °С — 32,5; 400 °С — 31; 500 °С — 28; 600 °С — 28. Величины  $\rho$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon_r$  зависят от термообработки; стабильность достигается при температурах обработки не менее 500 °С; при этом уровень свойств, определенных при 15—35 °С, резко изменяется при переходе от температуры обработки 200 °С к 600 °С: величина  $\rho$  растет от  $10^7$  до  $10^{11}$  Ом·м;  $\operatorname{tg} \delta$  уменьшается с 0,35 до 0,07;  $\epsilon_r$  — с 8,0 до 4,5. При изучении температурной зависимости при 500 °С в течение 4 ч установлено, что с подъемом температуры испытания от комнатной до 600 °С, величина  $\rho$  снижается с  $10^{12}$  (при 100 °С) до  $10^9$  Ом·м;  $\operatorname{tg} \delta$  растет с 0,05 до 0,35;  $\epsilon_r$  увеличивается с 5 до 9;  $E_{\text{пр}}$  при этом изменяется с 28 до 10 МВ/м.

При исследовании зависимости свойств от времени воздействия температуры материалы выдерживали в течение 8000 ч в воздушной среде при давлении  $10^5$  Па при температурах 500—600 °С. Образцы извлеченные через определенные промежутки времени из термостата, заполненного испытательной газовой средой, помещали в измерительную камеру. Электрические свойства определяли при температурах 15—35 °С и 500—600 °С в условиях той среды, в которой старился материал (табл. 16).

У миканита на основе фторфлогопита и алюмофосфатного связующего наблюдается стабилизация свойств при температурах 650—800 °С. Как было ранее показано [35], при температурах более низких происходят дегидратация алюмофосфата и начало взаимодействия фторфлогопита и алюмофосфата с образованием термически устойчивого материала; при температурах выше 800 °С происходят изменения в связующем (переход в мета- и ортофосфат), а выше 900 °С начинается деструкция фторфлогопита.

*Материалы из скрапов фторфлогопита.* При изготовлении слюдопластовых бумаг марки СФ и СПФ используются первичный скрап синтетического фторфлогопита, составляющий более 70 % от массы слитка слюды, а также вторичный скрап, составляющий 20 % от массы слитка. Первичный скрап очищают от стеклофазы и раскалывают пластинки слюды фторфлогопита до толщины 0,5—0,05 мм. Термической обработкой фторфлогопит расщепить не удастся, так как эта слюда не содержит гидроксильных групп и при нагревании не вспучивается. Фторфлогопит раскалывают на ударной машине с последующей прокаткой и диспергированием по способу получения слюдопластовой бумаги.

Слюдопластовая бумага марки СФ при толщине 0,07—0,1 мм имеет следующие свойства: предел прочности при растяжении 15—22 МПа; электрическая прочность 12—16 МВ/м; капиллярная впитываемость по Клемму 50—60 мм; воздухопроницаемость 19,7 мл/мин.

Слюдопласты из фторфлогопитовой бумаги СПФ получают с применением неорганического связующего, кислотное число ко-

Таблица 16

Электрические свойства листовых фторфлогопитовых материалов после выдержки при 500 °С

Показатели	Исходное состояние *	t, °С				
		500	1000	2000	4000	8000

Микалит НМ-2						
$\rho$ , Ом·м	$1,6 \cdot 10^{12}$	$9,6 \cdot 10^{11}$	$7,1 \cdot 10^{11}$	$8,1 \cdot 10^{11}$	$5,0 \cdot 10^{11}$	$1,5 \cdot 10^{11}$
	$6,2 \cdot 10^{10}$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$6,4 \cdot 10^9$	$1,7 \cdot 10^{10}$	$1,5 \cdot 10^{10}$	$5,4 \cdot 10^9$
tg $\delta$	0,05	0,10	0,19	0,13	0,08	0,09
	0,08	0,17	0,17	0,17	0,16	0,16
$E_{пр}$ , МВ/м	27,0	24,5	22,7	17,0	15,1	23,2
	21,0	13,5	17,8	10,3	12,0	14,4
$\epsilon_r$	5,7	5,5	6,9	7,0	5,7	5,7
	8,7	9,2	9,3	10,0	8,5	11,5

Слюдопласт С-7						
$\rho$ , Ом·м	$8,8 \cdot 10^9$	$2,3 \cdot 10^9$	$5,0 \cdot 10^9$	$3,9 \cdot 10^{10}$	$3,4 \cdot 10^9$	—
	$3,9 \cdot 10^9$	$2,2 \cdot 10^8$	$9,4 \cdot 10^7$	$1,5 \cdot 10^8$	$1,1 \cdot 10^8$	—
tg $\delta$	0,12	0,14	0,18	0,15	0,22	—
	0,51	0,63	0,58	0,62	0,80	—
$E_{пр}$ , МВ/м	20,0	22,7	27,6	27,2	20,0	—
	17,0	17,0	18,0	14,7	22,0	—
$\epsilon_r$	6,0	9,0	8,0	8,0	9,8	—
	14	15	18	19	—	—

Слюдопласт С-8						
$\rho$ , Ом·м	$7,2 \cdot 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{10}$	$5,8 \cdot 10^{10}$	$3,7 \cdot 10^{11}$	$2,1 \cdot 10^{12}$	$2,1 \cdot 10^{12}$
	$7,0 \cdot 10^9$	$4,1 \cdot 10^9$	$1,2 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^9$	$1,3 \cdot 10^9$	$1,5 \cdot 10^9$
tg $\delta$	0,13	0,16	0,18	0,21	0,21	0,17
	0,24	0,28	0,29	0,30	0,28	0,35
$E_{пр}$ , МВ/м	22,0	18,1	24,3	23,2	21,1	23,8
	18,0	19,7	19,6	18,5	14,0	14,0
$\epsilon_r$	7,8	7,0	6,6	8,1	7,1	6,7
	14,9	12,0	11,0	13,1	14,2	15,0

\* В числителе — значение, полученное при  $t$  20° С, в знаменателе — при  $t$  500° С.

торого в исходном состоянии 252 мг КОН. Слюдопласт марки А состоит из двух листов бумаги, содержащей в своем составе синтетическую слюду фторфлогопит, слюду мусковит и кремнийорганический полимер в соотношении 90:10:5 массовых частей, и

Таблица 17

## Характеристика слюдопластовых материалов из бумаги марки СФ

Марка слюдопласта	Состав и конструкция материалов	Связующее	Толщина материала, мм	Условия термообработки	
				Температура, °С	Время, ч
С-5	Три слоя бумаги	Неорганическое $\Phi = 252 *$	0,29	600	3
С-6	Два слоя бумаги и слой шипаной синтетической слюды между ними	То же	0,32	600	3
С-7	Три слоя бумаги	Неорганическое $\Phi = 426 *$	0,26	600	3
С-8	Два слоя бумаги и слой шипаной синтетической слюды между ними	То же	0,30	600	3
С-9	Три слоя бумаги	Кремнийорганическое	0,28	650	12

\* Цифры обозначают кислотное число связующего в исходном состоянии

одного слоя шипаной синтетической слюды между ними. Слюдопласт марки Д получают из трех слоев указанной бумаги. Электрическая прочность (МВ/м) слюдопластовых листовых материалов марок А и Д толщиной 0,2 мм, которые перед испытаниями термообрабатывались при температуре 350 °С в течение 24 ч, составляет: при 20 °С для А — 27,2; для Д — 15,4; при 700 °С для А — 17,0; для Д — 13,1. Температурные зависимости  $\rho$ ,  $\operatorname{tg} \delta$  и  $\epsilon_r$  листовых слюдопластов марок А и Д показывают, что слой шипаной синтетической слюды, находящийся в составе материала А, не оказывает существенного влияния на величину значений этих электрических свойств. Повышение температуры обработки материалов с 350 до 700 °С или снижение ее до 250 °С не приводит к заметному изменению электрических свойств. Электрические свойства листовых слюдопластов марок А и Д незначительно изменяются после старения при температуре 700 °С. Например, величина  $\rho$  после выдержки материалов при этой температуре в течение 100 ч составила  $10^8$ — $10^9$  Ом·м при 700 °С.

Слюдопласты из фторфлогопитовой бумаги СФ изготавливают с применением неорганических и кремнийорганических связующих (табл. 17, 18).

Таблица 18

## Электрические свойства слюдопластов

Марка слюдопласта	$t, ^\circ\text{C}$	$\rho, \text{Ом}\cdot\text{м}$		$\text{tg } \delta$		$\epsilon_r$	
		Вакуум	Воздух	Вакуум	Воздух	Вакуум	Воздух
С-5	100	—	$1 \cdot 10^{12}$	—	0,09	—	5,8
	300	—	$5 \cdot 10^{11}$	—	0,04	—	5,9
	500	—	$7 \cdot 10^9$	—	0,02	—	6,0
С-6	100	—	$1 \cdot 10^{12}$	—	0,02	—	5,0
	300	—	$5 \cdot 10^{11}$	—	0,01	—	5,1
	500	—	$7 \cdot 10^9$	—	0,02	—	5,2
С-7	100	$3 \cdot 10^{13}$	$6 \cdot 10^{12}$	0,005	0,12	3,5	6,0
	300	$1 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^{10}$	0,03	0,13	4,0	5,0
	500	$7 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^8$	0,40	0,52	11,5	13,0

Таблица 19

## Электрическая прочность (МВ/м) листовых слюдопластовых материалов из бумаги марки СФ

Марка слюдопласта	$t, ^\circ\text{C}$			
	20		500	
	Воздух		Вакуум	
С-5	19,7	14,0*	—	—
С-6	21,5	16,3*	—	—
С-7	20,0	17,0	28,0	19,0
С-8	22,0	18,0	34,0	30,0
С-9	25,0	19,8*	28,0	28,5*

\* Температура испытания  $600^\circ\text{C}$ .

Данные табл. 18 свидетельствуют о том, что наиболее высокими и стабильными электрическими свойствами обладают слюдопластовые материалы С-5 и С-6, полученные на связующем с меньшей кислотностью.

Уровень электрических характеристик ( $\rho$ ,  $\text{tg } \delta$ ,  $\epsilon_r$ ) слюдопластовых материалов марок С-6 и С-8, содержащих слой щипаной синтетической слюды, мало отличается от свойств слюдопластов марок С-5 и С-7, полученных из одной фторфлогопитовой бумаги. Электрическая прочность (табл. 19) слюдопластов марок С-5 и С-7 ниже, чем таковая  $E_{\text{пр}}$  у слюдопластов марок С-6 и С-8, имеющих в своем составе слой щипаной синтетической слюды.

Слюдопластовый материал марки С-9, полученный на кремний-органическом связующем, имеет такие же электроизоляционные свойства, как и слюдопласты марок С-7 и С-8, за исключением удельного сопротивления, которое у этого материала ниже, чем у материалов марок С-7 и С-8. Материалы марок С-5 и С-6 уступают слюдопластам марок С-7, С-8 и С-9 по технологичности.



Таблица 20

Электрические свойства листовых фторфлогопитовых материалов\* после выдержки в вакууме при 850 °С

τ, ч	Миканит на фосфатной связке		Слюдапласт на фосфатной связке		Слюдапласт на кремнийорганической связке	
	ρ, Ом·м	E <sub>пр</sub> , МВ/м	ρ, Ом·м	E <sub>пр</sub> , МВ/м	ρ, Ом·м	E <sub>пр</sub> , МВ/м
Исходное состояние	2,0·10 <sup>14</sup> **	22,8	2,0·10 <sup>14</sup>	34,5	2,0·10 <sup>14</sup>	22,0
	2,8·10 <sup>6</sup>	10,2	8,5·10 <sup>5</sup>	9,7	1,2·10 <sup>7</sup>	8,0
500	2,0·10 <sup>14</sup>	16,8	2,0·10 <sup>14</sup>	30,4	2,0·10 <sup>14</sup>	—
	1,5·10 <sup>6</sup>	12,4	4,6·10 <sup>5</sup>	12,6	—	—
1500	2,0·10 <sup>14</sup>	25,3	2,0·10 <sup>14</sup>	37,7	2,0·10 <sup>14</sup>	27,5
	3,5·10 <sup>5</sup>	13,5	3,5·10 <sup>5</sup>	10,7	1,8·10 <sup>6</sup>	15,5
3000	2,0·10 <sup>14</sup>	21,5	2,0·10 <sup>14</sup>	25,1	2,0·10 <sup>14</sup>	30,6
	2,5·10 <sup>6</sup>	13,0	4,0·10 <sup>5</sup>	8,4	2,2·10 <sup>6</sup>	19,6
7000	2,0·10 <sup>14</sup>	21,2	2,0·10 <sup>14</sup>	35,3	2,0·10 <sup>14</sup>	32,4
	1,4·10 <sup>6</sup>	14,7	3,7·10 <sup>5</sup>	9,7	7,2·10 <sup>5</sup>	23,0
12 000	2,0·10 <sup>11</sup>	17,0	2,0·10 <sup>14</sup>	26,2	2,0·10 <sup>14</sup>	31,7
	8,0·10 <sup>5</sup>	10,5	6,2·10 <sup>5</sup>	9,3	1,2·10 <sup>6</sup>	—

\* Толщина образцов 0,3 мм.

\*\* В числителе — значение, полученное при t 20° С, в знаменателе — при t 900° С.

После ресурсных испытаний в вакууме 10<sup>-3</sup> Па внешний вид исследуемых материалов практически не изменился. В результате испытаний установлено, что электрические свойства материалов из фторфлогопита близки по значениям и практически стабильны на протяжении всего срока старения как в воздушной среде (см. табл. 16), так и в вакууме (табл. 20). Наблюдаемый разброс в значениях электрической прочности объясняется неоднородностью материалов, так как определение проводили на разных образцах в связи с их разрушением при испытаниях.

*Материалы из порошкообразного фторфлогопита.* Электроизоляционные пропиточные составы СПВ-8 и СПВ-9 (табл. 21) на основе порошкообразного фторфлогопита могут применяться в электротехническом оборудовании с длительной рабочей температурой 850 °С.

Состав СПВ-8 изготавливается непосредственно перед применением, а состав СПВ-9 передается потребителю в готовом виде. Составы представляют собой суспензии белого цвета. Вязкость по вискозиметру ВЗ-4 при 20 °С составляет 13—25 с. Состав СПВ-8 сохраняется в течение 1 сут, состав СПВ-9 — до 90 сут. Отвержденная пленка составов должна быть гладкой, однородной, не должна содержать грубых частиц наполнителя. В отвержденном состоянии

Таблица 21

Электрические и механические свойства электроизоляционных пропиточных составов на основе фторфлогопита

Показатели	СПВ-8		СПВ-9	
	по ТУ	фактически	по ТУ	фактически
$\rho^*$ , Ом·м:				
при 20 °С	$10^{10}$	$10^{10}$	$10^{10}$	$10^{10}$
600	$10^8$	$10^8$	$10^8$	$10^8$
850	$10^8$	$10^7$	$10^6$	$10^7$
$E_{пр}^*$ , МВ/м:				
при 20 °С	6,0	10	6,0	6—8
600	5,0	5,5	5,0	5—7
850	2,0		2,0	5—6
$\sigma_{нзг}^{**}$ , МПа:				
при 20 °С	15	22	15	15—30
600	20	25	20	20—27
850	20	20	20	23
$\sigma_{уд}^{**}$ , кДж/м <sup>2</sup> :				
при 20 °С	0,6	1,2	0,6	0,8—1,0
600	0,8	0,8	0,8	0,8—0,9
850	0,9	0,9	0,9	0,9

\* На образцах толщиной 50 мкм.

\*\* На прессованных образцах толщиной 2 мм.

образцы пропиточных составов имеют плотность 2570 кг/м<sup>3</sup>, их пористость составляет около 25 %, водопоглощение 11,5 %, цементующая способность 10—15 Н.

При определении зависимости  $\rho$  пропиточного состава на основе золей ортокремниевой кислоты от температуры установлено, что снижение электрического сопротивления этих материалов с повышением температуры описывается уравнением Аррениуса  $\lg R = A + B/T$ , где  $R$  — электрическое сопротивление;  $A$  и  $B = \text{const}$ ;  $T$  — температура и выражается ломаным характером графиков. Такой характер графиков обусловлен различной природой носителей заряда, проявляющейся в разных температурных областях. Так, у материалов, связующим которых служат золи ортокремниевой кислоты, а наполнителем алунд и фторфлогопит, при определении зависимости  $\rho$  от температуры наблюдалась площадка, отражающая стабилизацию величины электрического сопротивления в диапазоне температур 500—900 °С. Исследованиями установлено, что при этих температурах отсутствуют фазовые превращения пропиточного состава; выявлено лишь частичное изменение строения чешуек фторфлогопита. При температурах выше 900 °С начинается деструкция фторфлогопита и образование кордиерита,

Таблица 22

Электрические и механические свойства пропиточного состава после выдержки в разных средах

т. ч	$\rho$ , Ом·м		$E_{пр}$ , МВ/м		$\sigma_{изг}$ , МПа		$\sigma_{уд}$ , кДж/м <sup>2</sup>	
	20° С	850° С	20° С	850° С	20° С	850° С	20° С	850° С
Исходное состояние	$3,7 \cdot 10^{12*}$	$4,1 \cdot 10^6$	3,4	2,4	28,7	32,7	0,6	0,5
	$2,0 \cdot 10^{11}$	$1,2 \cdot 10^6$	2,9	1,1	28,7	32,7	0,6	0,5
1000	$6,2 \cdot 10^{12}$	$1,7 \cdot 10^6$	4,1	2,2	38,4	34,4	1,0	1,0
	$6,0 \cdot 10^{11}$	$8,0 \cdot 10^6$	3,5	0,8	37,4	29,4	3,1	3,1
3000	$3,4 \cdot 10^{12}$	$6,8 \cdot 10^5$	4,4	2,7	43,6	49,9	1,6	1,6
	$5,4 \cdot 10^{10}$	$4,3 \cdot 10^5$	2,4	0,9	47,6	50,8	1,8	2,5
6000	$1,0 \cdot 10^{13}$	$3,5 \cdot 10^5$	6,6	4,5	39,0	34,0	0,6	0,6
	$3,4 \cdot 10^{10}$	$2,3 \cdot 10^5$	2,7	0,7	47,0	55,8	2,9	1,7
9000	$4,8 \cdot 10^{12}$	$2,5 \cdot 10^5$	6,9	1,5	31,2	—	1,8	1,8
	—	—	2,6	0,7	—	47,4	2,0	1,9
12 000	$9,0 \cdot 10^{12}$	$2,0 \cdot 10^5$	7,5	1,3	35,0	38,0	—	1,0
	—	—	—	—	—	—	—	—

\* В числителе — свойства состава, выдержанного при 850° С в вакууме, в знаменателе — то же, в воздухе.

который становится основной фазой при температуре порядка 1200 °С.

Испытания электрических свойств пропиточного состава в разных средах при 850 °С проводили на образцах в виде дисков диаметром 500 мм, толщиной 2,0 мм; испытания механических свойств — на брусках толщиной 2,0 мм (табл. 22). Исследования показали, что при коэффициенте вариации 20—30 % изученные свойства материала стабильны на протяжении всего срока старения; при этом электрические свойства в вакууме выше, чем в воздушной среде.

Разница в показателях  $\rho$ , полученных при 15—35 °С в вакууме и в воздушной среде, объясняется практическим отсутствием влаги в образцах за счет принудительного ее удаления в первом случае и наличием влаги, адсорбированной из окружающей среды, во втором; при определении  $\rho$  в тех же условиях при температуре 850 °С разница в значениях  $\rho$  уменьшается.

Большие значения  $E_{пр}$  в вакууме, чем в воздушной среде, объясняются тем, что в пористых пропиточных составах доминирующую роль при разрушении играет образование разрядов в газовых включениях и, следовательно, прочность газовой среды, заполняющей поры: электрическая прочность вакуума значительно выше прочности воздушной среды.

Таблица 23

Электрические свойства новомикалекса на разных стеклах

Показатели	Марка стекла		
	ТК-16	71	203
$\rho$ , Ом·м:			
при 100 °С	$6 \cdot 10^{11}$	$9 \cdot 10^{11}$	$2 \cdot 10^{10}$
300	$5 \cdot 10^{10}$	$8 \cdot 10^{11}$	$4 \cdot 10^8$
500	$8 \cdot 10^7$	$8 \cdot 10^8$	$5 \cdot 10^6$
$\operatorname{tg} \delta$ :			
при 100 °С	$1 \cdot 10^{-3}$	$8 \cdot 10^{-3}$	0,01
300	$5 \cdot 10^{-3}$	0,1	0,35
500	0,03	1,1	2
$\varepsilon_r$ :			
при 100 °С	9,0	9,7	7,5
300	9,3	10,3	14,2
500	9,5	11,5	—
$E_{\text{пр}}$ , МВ/м:			
при 100 °С	19	14	11
300	17	11	6
500	15	9	2

Определенное в воздушной среде разрушающее напряжение при статическом изгибе  $\sigma_{\text{изг}}$  несколько выше значений  $\sigma_{\text{изг}}$  при температуре 850 °С по сравнению с данными, полученными при температуре 15—35 °С. Это объясняется наличием внутренних напряжений, возникающих в отвержденных пропиточных составах при комнатной температуре и снимающихся под воздействием высокой температуры во время испытания механической прочности.

При изготовлении новомикалекса фторфлогопит и стекло измельчают в шаровых мельницах, перемешивают в увлажненном состоянии, брикетируют и прогревают до 910 °С. Детали прессуют при нагревании и давлении 10 МПа, затем отжигают при температурах от 500 до 100 °С, постепенно охлаждая до комнатной температуры. Электрические свойства новомикалекса (табл. 23) в значительной степени зависят от электрических свойств и температуры плавления стеклосвязки, которая используется для его получения.

Лучшие результаты при температурах 500—600 °С получены на образцах новомикалекса, изготовленного на стеклах марок 71 и ТК-16, худшие — на образцах новомикалекса, изготовленного на стекле марки 203.

Из данных табл. 24 и 25 видно, что величины  $\rho$  материалов, определенные на одних и тех же образцах (без их разрушения) в процессе старения стабильны; величины  $E_{\text{пр}}$ ,  $\sigma_{\text{изг}}$  и  $\sigma_{\text{уд}}$ , определенные на разных образцах, имеют большой разброс показателей за счет неоднородности материала. Следует отметить также небольшие различия в показателях  $\rho$  и в величинах  $E_{\text{пр}}$ , замеченные при исследовании пропиточного состава. Это объясняется значительно большей плотностью, монолитностью новомикалекса.

Таблица 24

Электрические и механические свойства новомикаלקса, полученного на стекле марки ТК-16 после выдержки 120 ч в разных средах при 600 °С (толщина образцов 2,0 мм)

Показатели	В исходном состоянии в воздухе		После воздействия температуры			
			в воздухе		в вакууме	
	20° С	600° С	20° С	600° С	20° С	600° С
$\rho$ , Ом·м	$>10^{11}$	$6 \cdot 10^7$	$>10^{11}$	$5 \cdot 10^7$	$>10^{11}$	$1,3 \cdot 10^{9*}$
$E_{пр}$ , МВ/м	20	10	16	10	22,5	21*
$\sigma_{изг}$ , МПа	51	53	60	63	60	73
$\sigma_{уд}$ , кДж/м <sup>2</sup>	1,6	2,6	1,7	3,0	2,0	2,7

\* При 500° С.

Таблица 25

Электрические и механические свойства новомикаלקса, полученного на стекле марки 71 после выдержки в разных средах

t, ч	$\rho$ , Ом·м		$E_{пр}$ , МВ/м		$\sigma_{изг}$ , МПа		$\sigma_{уд}$ , кДж/м <sup>2</sup>	
	20° С	600° С	20° С	600° С	20° С	600° С	20° С	600° С
Исходное состояние	$1 \cdot 10^{11*}$	$3 \cdot 10^7$	15	6	56	60	0,7	3,0
	$1 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^7$	22	8	60	—	—	—
120	$5 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^7$	13	9	59	65	0,8	2,0
	$1 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^7$	17	12	59	56	0,8	2,9
720	$3 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^6$	12	6,0	53	33	0,8	2,0
	$4 \cdot 10^{11}$	$1 \cdot 10^7$	13	6,0	59	42	0,8	2,8
2100	$3 \cdot 10^{11}$	$7 \cdot 10^6$	6,0	5,5	42	47	0,7	1,0
	$4 \cdot 10^{11}$	$5 \cdot 10^7$	10,0	—	42	53	0,8	1,7
4500	$2 \cdot 10^{10}$	$3 \cdot 10^6$	5,5	3,8	42	47	0,8	1,0
	$1 \cdot 10^{11}$	$3 \cdot 10^7$	6,3	5,2	59	52	0,8	1,3

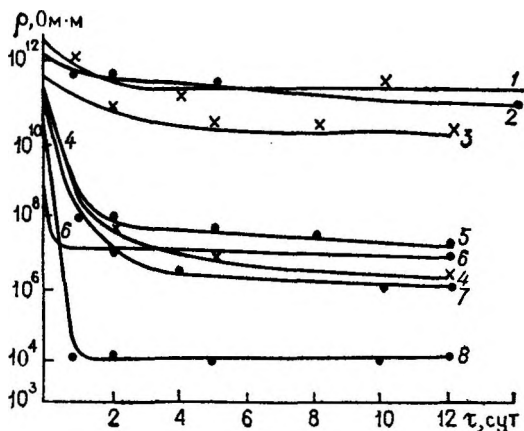
\* В числителе — характеристика материала, выдержанного при давлении воздуха  $10^5$  Па, в знаменателе — то же, в вакууме  $10^{-4}$  Па.

Установлено, что механические свойства новомикаלקса на стекле марки 203 не уступают, а иногда и превосходят свойства новомикаלקсов на стеклах марок 71 и ТК-16.

*Электрические свойства материалов в условиях повышенной влажности.* Электроизоляционные материалы на основе фторфлогопита, так же, как и на основе природных слюд, в силу своего химического состава и особенно благодаря наличию пор, гидро-

Рис. 34. Зависимость  $\rho$  фторфлогопита и материалов, полученных на его основе, от времени увлажнения в условиях 95 % относительной влажности при 20 °С:

1 — фторфлогопиты; 2 — новомикалекс; 3 и 4 — миканиты НМ-2(3) и НМ-1(4); 5—7 — слюдопласты С-7 (5), С-9 (6), С-8(7); 8 — пропиточный состав



фильны, исключение составляет новомикалекс. Так как материалы могут подвергаться воздействию влаги из окружающей среды в период хранения, транспортирования, монтажных работ и т. д., уровень их влагостойкости имеет чрезвычайно важное значение. Поэтому представляет интерес исследование электрических свойств этих материалов в процессе длительной выдержки в условиях повышенной влажности. Толщина всех исследованных листовых материалов составляла 250—300 мкм, фторфлогопита 28—35 мкм, новомикалекса и пропиточного состава 2,0 мм.

Из данных, приведенных на рис. 34 и в табл. 26 и 27, видно, что электрические свойства синтетической слюды мало изменяются в процессе длительного увлажнения. Некоторое снижение  $\rho$  и  $E_{пр}$  у синтетической слюды при увлажнении объясняется наличием дефектов в слюде (трещины, недоснятия, сколы, включения воздуха и др.). У слюды, которая не имела дефектов, ухудшения электроизоляционных свойств в процессе увлажнения не наблюдалось.

В отличие от синтетической слюды, у материалов, полученных на ее основе, в процессе увлажнения ухудшаются электрические свойства. Особенно резко это проявляется у миканита НМ-1 и слюдопластов С-7 и С-8, полученных на фосфатном связующем с кислотным числом 426 мг КОН. Снижение  $\rho$  на 4—5 порядков происходит уже в первые двое суток выдержки этих материалов в среде с повышенной влажностью. При дальнейшем увлажнении величина  $\rho$  материалов стабилизируется. Тангенс угла диэлектрических потерь после 5 сут увлажнения повышается с 0,03 до 1,0, а  $\epsilon_r$  — с 6 до 30. Электрическая прочность материалов за 12 сут увлажнения снижается с 28 до 11 МВ/м.

Более высокой влагостойкостью обладает миканит НМ-2, полученный на фосфатном связующем с кислотностью 233 мг КОН. В равных условиях увлажнения величина  $\rho$  этого материала снижается на один порядок,  $\lg \delta$  и  $\epsilon_r$  увеличиваются соответственно с 0,01 до 0,16 и с 5,6 до 10,2, а  $E_{пр}$  уменьшается с 37 до 28 МВ/м.

Таблица 26

Значения  $\lg \delta$  (в числителе) и  $\varepsilon_r$  (в знаменателе) электроизоляционных материалов после выдержки в среде с относительной влажностью 95 % при 20 °С

Материал	Марка	Исходное состояние	Время увлажнения, сут			
			1	2	5	12
Фторфлогопит	—	0,006	0,006	0,006	0,006	0,006
		7,7	7,7	7,7	7,9	7,9
Миканиты	НМ-1	0,029	0,21	0,44	1	—
		6,0	13,1	14,8	—	—
	НМ-2	0,01	0,14	0,16	0,16	0,26
		5,6	9,5	9,7	10,2	13,0
Слюдопласты	С-7	0,16	0,68	0,69	0,76	1
		5,9	19,8	19,8	30,2	—
	С-8	0,12	0,55	0,60	1	—
		6,2	15,5	36,0	—	—
Новомика-лекс	НТК-16	0,004	0,011	0,018	0,025	0,028
		8	8,6	8,7	8,9	9,0

Таблица 27

Значения  $E_{пр}$  (в МВ/м) электроизоляционных материалов после выдержки в среде с относительной влажностью 95 % при 20 °С

Материалы	Марка	Исходное состояние	Время увлажнения, сут			
			1	2	5	12
Фторфлогопит	—	97	72	75	60	74
Миканиты	НМ-1	28,5	25,3	21,8	17,1	11,3
	НМ-2	37,4	37,5	—	37,6	28,3
Слюдопласты	С-7	28,3	27,3	21,6	—	13,6
	С-8	23,7	28,5	23,2	16,8	17,4
	С-9	21,5	22,9	21,5	22,0	20,5
	С-8М	4,5	2,5	—	2,0	1,9
Пропиточный состав						

Из этих данных следует, что применение связующих при получении миканитов НМ-1 и НМ-2 приводит к ухудшению электроизоляционных свойств этих материалов по сравнению со свойствами исходной синтетической слюды.

При увлажнении слюдопластовых материалов наблюдается обратная картина: связующее оказывает положительное влияние на их электроизоляционные свойства по сравнению с исходной слюдопластовой бумагой, у которой  $\rho$  после увлажнения в течение

двух суток падает с  $9,2 \cdot 10^{10}$  до  $5,5 \cdot 10^5$  Ом·м. После пяти суток увлажнения исходная слюдопластовая бумага полностью разрушается. Еще меньшей влагостойкостью обладает пропиточный состав С-8М. После первых суток увлажнения величина  $\rho$  состава уменьшается до  $10^4$  Ом·м, стабилизируясь на этом уровне, а  $E_{пр}$  уменьшается вдвое.

Материалы типа новомикалексов в силу своей природы и технологии изготовления — плотные, монолитные и влагостойкие, их водопоглощение составляет 0,002 %. Результаты исследования этого материала показали достаточную стабильность электрических свойств в условиях длительной выдержки при повышенной (95 % при 20 °С) влажности (см. табл. 26).

Опытами установлено, что в условиях влажности 95 % при 40 °С (тропическая влажность) величина удельного сопротивления новомикалекса уменьшается на 4 порядка относительно исходных значений, а величины  $\tan \delta$  и  $\epsilon_r$  изменяются незначительно.

Несмотря на значительное ухудшение электрических свойств при увлажнении, листовые материалы типа НМ-1, НМ-2, С-7, С-8 и С-9 представляют практический интерес, ибо они легко теряют поглощенную влагу при нагревании. Нагревание материалов в течение 2 ч приводит к восстановлению величины  $\rho$  всех листовых материалов до исходных значений. Пропиточные составы, легко увлажняясь, также легко отдают влагу при подсушке образцов. После прогрева материала при температуре 120 °С в течение 24 ч или нагревания его до температуры 600 °С величина  $\rho$  возрастает до  $10^9$ — $10^{10}$  Ом·м.

*Высоконагревостойкие материалы* применяются как в высоковольтном, так и в низковольтном электрооборудовании. В табл. 28 приведены рабочие температуры материалов, предназначенных для высоковольтного электротехнического оборудования (3—6 кВ). В случае использования этих материалов в низковольтном электротехническом оборудовании (<380 В) длительная рабочая температура может быть повышена до 850—950 °С.

Формовочный и прокладочный миканиты изготавливаются из шипаной слюды фторфлогопит, склеенной алюмофосфатными связующими. Формовочный миканит выпускают в непрессованном виде, прокладочный миканит — прессованным при температуре 200 °С. Формовочные слюдопласты получают на основе слюдопластовой бумаги из слюды фторфлогопит, пропитанной ортофосфорной кислотой (слюдопласт ФИСФ) или кремнийорганическим лаком (слюдопласт ФИСК). Слюдопластовую ленту ЛИСК изготавливают на основе слюдопластовой бумаги из слюды фторфлогопит, промазанной с двух сторон кремнийорганическим лаком, стеклослюдопластовую ленту ЛИСР-Т — на основе слюдопластовой бумаги из слюды фторфлогопит и бесщелочной стеклоткани. Склеивают стеклоткань с бумагой при помощи раствора стирольного каучука.

Свойства полученных материалов исследованы в исходном состоянии и после различной термической обработки, определена зависимость электрической прочности от толщины материалов.



Таблица 28

Классификация высоконагревостойких листовых и ленточных материалов из фторфлогопита

Материал	Марка	Технические условия	
Прокладочный миканит Формовочный миканит » слюдопласт Слюдопластовая лента Стекло-слюдопластовая лента	ПФСА ФФСА ФИСФ, ФИСК ЛИСК ЛИСР-Т	ТУ ОЯШ 503.014—75 ТУ ОЯШ 503.010—75 ТУ ОЯШ 503.013—75 ТУ ОЯШ 503.011—75 ТУ ОЯШ 503.012—75	
Материал	Наполнитель	Связующее	Длительная рабочая температура, °С
Прокладочный миканит	Щипаая слюда фторфлогопит	Алюмофосфат	700
Формовочный миканит » слюдопласт	То же Слюдопластовая бумага из фторфлогопита	То же Ортофосфорная кислота (для ФИСФ) Кремнийорганический лак (для ФИСК)	600 500
Слюдопластовая лента	То же	Кремнийорганический лак	500
Стекло-слюдопластовая лента	То же и стекло-ткань	Раствор стирольного каучука	500

В табл. 29 приведены электрические и механические свойства материалов толщиной 0,3 мм. Перед испытанием образцы материалов термообработывали: ПФСА и ФФСА — при 500 °С в течение 4 ч; ФИСФ — при 600° в течение 3 ч; ФИСК — при 600° в течение 12 ч.

Исследованиями электрической прочности материалов толщиной 0,3 мм в исходном состоянии и после различной термической обработки установлено, что при равных толщинах электрическая прочность материалов, прошедших термическую обработку, значительно больше, чем у тех же материалов в исходном состоянии (табл. 30). Исключение составляет слюдопласт ФИСК на кремнийорганическом лаке, у которого после термообработки при 200 °С  $E_{пр}$  не изменяется, а после термической обработки при 600 °С электрическая прочность этого материала несколько снижается, что объясняется деструкцией кремнийорганического связующего.

Так как полученные материалы применяются в электротехническом оборудовании в виде листов и лент различной толщины, представляет интерес исследование зависимости электрической прочности от толщины материала (табл. 31). Перед испытанием

Таблица 29

## Электрические и механические свойства электроизоляционных материалов

Показатели	ПФсА		ФФсА		ФИсФ		ФИсК	
	По ТУ	Фактически	По ТУ	Фактически	По ТУ	Фактически	По ТУ	Фактически
$\rho$ , Ом·м:								
20 °С	$\geq 10^{11}$	$2,5 \cdot 10^{13}$	$\geq 10^{10}$	$3,0 \cdot 10^{11}$	$\geq 10^8$	$3,8 \cdot 10^{10}$	$\geq 10^8$	$1,0 \cdot 10^{10}$
500	$\geq 10^8$	$2,0 \cdot 10^{11}$	$\geq 10^7$	$8,1 \cdot 10^9$	$\geq 10^7$	$3,9 \cdot 10^9$	$\geq 10^6$	$1,4 \cdot 10^9$
600	$\geq 10^7$	$1,8 \cdot 10^{10}$	$\geq 10^6$	$1,4 \cdot 10^8$	$\geq 10^6$	$1,2 \cdot 10^8$	$\geq 10^5$	$1,0 \cdot 10^8$
700	—	$4,2 \cdot 10^8$	—	$1,5 \cdot 10^8$	—	$9,5 \cdot 10^7$	—	$1,6 \cdot 10^7$
850	$\geq 10^5$	$5,0 \cdot 10^6$	$\geq 10^5$	$4,0 \cdot 10^6$	$\geq 10^5$	$4,3 \cdot 10^6$	$\geq 10^4$	$1,6 \cdot 10^6$
$\text{tg} \delta$ :								
20 °С	$\leq 0,03$	0,010	$\leq 0,05$	0,043	$\leq 0,15$	0,12	$\leq 0,15$	0,15
500	$\leq 0,08$	0,079	$\leq 0,15$	0,110	$\leq 0,50$	0,43	$\leq 0,60$	0,47
600	$\leq 0,15$	0,137	$\leq 0,30$	0,230	—	—	—	—
700	$\leq 0,50$	0,222	—	0,700	—	—	—	—
$\epsilon_r$ :								
20 °С	—	4,4	—	4,7	—	5,6	—	13,7
500	—	6,0	—	6,8	—	13,8	—	13,5
600	—	7,2	—	7,2	—	—	—	—
700	—	10,9	—	12,5	—	—	—	—
$E_{пр}$ , МВ/м:								
20 °С	$\geq 25$	37,4	$\geq 20$	28,9	$\geq 15$	28,3	$\geq 17$	21,0
500	$\geq 15$	—	$\geq 10$	—	$\geq 10$	—	$\geq 12$	—
600	$\geq 12$	17,5	$\geq 8$	16,6	$\geq 7$	15,3	$\geq 8$	16,0
700	$\geq 10$	14,4	$\geq 6$	13,5	$\geq 5$	12,4	$\geq 6$	10,2
850	—	9,5	—	8,2	—	8,1	—	7,1

Таблица 30

Значения  $E_{пр}$  (в МВ/м) материалов при 20 °С

Материал	Исходное состояние	После термической обработки			
		при 200 °С, 1 ч	при 500 °С, 4 ч	при 600 °С, 3 ч	при 600 °С, 12 ч
Формовочный миканит ФФсА	5,9	23,6	28,9	—	—
Прокладочный миканит ПФсА	11,0	32,4	37,4	—	—
Формовочный слюдопласт ФИсФ	3,2	28,0	—	28,3	—
Формовочный слюдопласт ФИсК	27,3	27,5	—	—	21,0

Примечание. Исходное состояние материалов: ФФсА и ПФсА — после сушки при 120 °С; ФИсФ — после прессования при 120 °С; ФИсК — после прессования при 20 °С.

Таблица 31

Значения  $E_{пр}$  (в МВ/м) материалов при разнй толщине образцов

Наименование материала	Толщина, мм				
	0,20	0,25	0,30	0,40	0,50
Формовочный миканит ФФсА	23,6	22,3	23,6	20,2	21,3
Прокладочный миканит ПФсА	—	—	32,4	26,9	30,1
Формовочный слюдопласт ФИсФ	—	23,6	28,0	—	—
» » ФИсК	26,7	28,8	27,5	25,8	—

все материалы подверглись термической обработке при 200° в течение 1 ч.

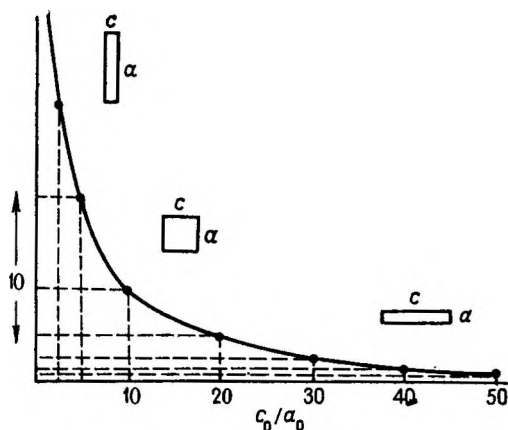
Результаты опытов показали, что электрическая прочность всех материалов в диапазоне толщин от 0,2 до 0,5 мм находится на одном уровне. Полученный разброс величин электрической прочности объясняется неоднородностью материалов.

## Глава 2

### СИНТЕЗ АСБЕСТОВ

Асбестами называют волокнистые разновидности некоторых минералов. Характерная особенность асбестов — способность расщепляться на волокна, которые обладают эластичностью и высокой механической прочностью. Асбесты устойчивы к воздействию различных агрессивных сред (щелочи, кислоты), обладают огнестойкостью, жаропрочностью, способны адсорбировать некоторые газы.

Рис. 35. Теоретическая зависимость между размерами элементарной ячейки и габитусом кристаллов [15]



Одна из возможных форм роста кристаллов асбестов—нитевидная. Под нитевидными подразумевают кристаллы с большим отношением длины к диаметру, составляющему не более 25 мкм. Нитевидные кристаллы достаточно широко распространены в природе. Прочность нитевидных кристаллов в сотни раз больше прочности соответствующих крупнокристаллических веществ и приближается к теоретической, рассчитанной на основе сил межатомного взаимодействия.

Механизм роста нитевидных кристаллов изучен недостаточно. Структура кристалла является главным фактором, определяющим его морфологию. В структурах кристаллов наиболее прочные направления химической связи могут быть выявлены геометрически, так как им соответствуют кратчайшие расстояния между атомами. В общем случае кратчайшим расстояниям (т. е. направлениям сильнейших связей), вдоль которых происходит преимущественный рост кристалла, соответствуют минимальные периоды повторяемости, соотношение которых определяет габитус кристаллов (рис. 35).

### Характеристика природных асбестов

Природные асбесты (по составу водные силикаты магния, железа, кальция и натрия) подразделяются на две группы (хризотилловые и амфиболовые) и различаются по составу, структуре и свойствам. К хризотилловым (серпентиновым) асбестам относятся хризотил-асбест и пикролит, обладающие волокнистым строением. Амфиболовые асбесты—это волокнистые разновидности («асбесты спайности») минералов группы амфиболов. К амфибол-асбестам относятся: антофиллит, жедрит, грюнерит, купфферит, куммингтонит, тремолит, актинолит, глаукофан, магнезиорибекит, рибекит, арфведсонит, рихтерит, голубые асбесты (крокидолит, родусит, рижикит). Амфиболовые асбесты более кислотостойки и термостойки по сравнению с хризотилловыми, но вследствие того что природные

ресурсы амфиболовых асбестов меньше, чем хризотилowych, их доля в общем объеме используемых в промышленности асбестов, составляет не более 5 %.

Амфиболовые асбесты относятся к силикатам цепочечного структурного типа и кристаллизуются в моноклинной и ромбической сингониях; кристаллы — длиннопризматические, обладают совершенной спайностью по призме (110). Чаще всего химический состав амфиболов выражается формулой  $X_{2-3} Y_5 [Z_8 O_{22}] (OH)_2$ , где  $X$  — катионы в степени окисления 1 и 2 с ионным радиусом  $(0,78—1,33) \cdot 10^{-10}$  м (по Гольдшмидту):  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Li^+$ ;  $Y$  — катионы в степени окисления 2 и 3 с ионным радиусом  $(0,57—0,91) \cdot 10^{-10}$  м:  $Mg^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Ti^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ;  $Z$  — чаще всего это  $Si^{4+}$ , частично замещенный  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ti^{4+}$ ; в природных амфиболох группа  $(OH)^-$  может изоморфно замещаться на  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $O^{2-}$ . Структуру амфиболов составляют sdвоенные цепи (ленты) кремнекислородных тетраэдров состава  $[Si_4 O_{11}]^{6-}$ , вытянутые по оси  $C$ . Цепи связаны между собой  $Y$ -катионами в октаэдрическом окружении кислорода, гидроксила или фтора (рис. 36). Такая структура дает разнообразие изоморфных замещений. Доминирующей при процессах изоморфизма является катионная группа  $X$  (из кристаллохимической формулы); при этом амфиболы делятся на три группы: 1) бескальциевые или магниевые, с преобладанием катионов магния в группе  $X$ ; 2) кальциевые или кальций-железистые с преобладанием ионов кальция; 3) щелочные и кальциево-натровые, когда катионы  $X$  представлены в основном натрием. Состав амфибола упрощенно может быть представлен формулой  $R_{48} O_{34}$ , где  $R$  — положительно заряженные ионы, в том числе  $H^+$  в группе  $(OH)$ . Исходя из изоморфных замещений типа  $MgSi \rightleftharpoons AlAl$ ,  $x(OH) \rightleftharpoons NaO$ ,  $xSi \rightleftharpoons NaAl$  и учитывая размеры взаимозамещенных ионов и их размещение в структурах амфибола, были рассмотрены возможные пути выведения формул изоморфных серий амфиболов (рис. 37).

Хризотил-асбесты представляют собой силикаты с непрерывными слоями кремнекислородных тетраэдров в кристаллических структурах. Тетраэдры  $SiO_2$  соединяются друг с другом тремя общими вершинами и образуют плоский слой непрерывной протяженности в двух измерениях, состав анионного слоя выражается формулой  $[Si_2 O_5]^{2-}$ . Каждый слой с помощью ненасыщенных атомов кислорода, обращенных друг к другу, связан с другим аналогичным по строению слоем. Образуется подобие плоского пакета. Пакеты связаны между собой остаточными вандерваальсовскими силами, благодаря чему у всех слоистых силикатов наблюдается легкая расщепляемость на тончайшие пластинки или волокна.

Электронно-микроскопическими исследованиями показано, что волокна хризотила имеют полую цилиндрическую форму. Это вполне согласуется с предполагаемым полным искривлением каолинитоподобных слоев в хризотиле, в результате чего образуются трубки. Е. И. Уиттейкер определил, что структура хризотила основывается на каолинитоподобных слоях, которые располагаются

Рис. 36. Структура моноклинного амфибола в плоскостях (001) и (100) (схема по У. Г. Эристу)

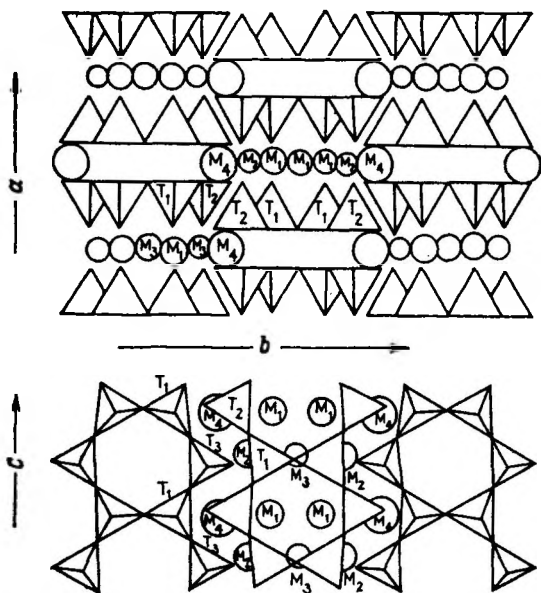
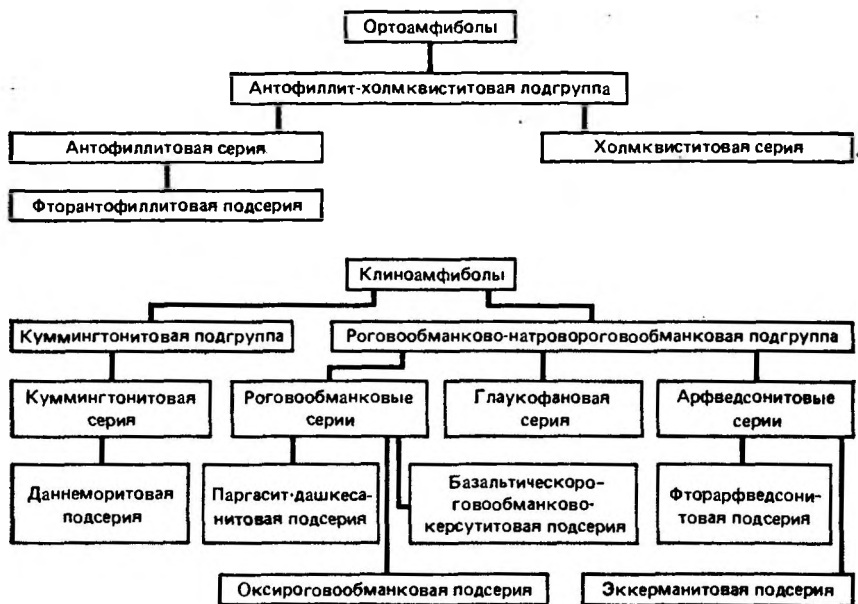


Рис. 37. Классификация амфиболов по Т. Фогту



в соответствии с цилиндрической решеткой. Выделены две разновидности хризотила: нормальная моноклинная и орторомбическая с решетками одинаковых размеров. И орто-, и клинохризотил имеют в основе цилиндрическую решетку типа  $C_2$ . Структура индивидуальных слоев в ортохризотиле идентична структуре слоев

Таблица 32

Параметры кристаллической решетки хризотилов

Параметры	Ортохризотил	Клинохризотил	Парахризотил
$a$ , нм	0,534	0,534	0,530
$b$ , нм	0,920	0,925	0,924
$c$ , нм	1,463	1,465	1,470
$\beta$	90°	93°16'	90°
Ось волокна	$x$	$x$	$y$

клинохризотила, но чередующиеся слои расположены непрерывной цепью. Это приводит к различию построения слоев, что согласуется с цилиндрической структурой.

Е. И. Уиттейкер описал еще одну разновидность хризотила — парахризотил, который имеет орторомбическую цилиндрическую решетку с параметрами, близкими к орто- и клинохризотилу (табл. 32).

По данным микродифракции, рентгеновской дифракции и электронной микроскопии установлено, что хризотил представляет собой минерал слоистой структуры с закрученными слоями; при полном закручивании образуются трубчатые цилиндры с внешним диаметром 26 нм и внутренним 11 нм; таким образом, в трубку свернуто не более 10 слоев, свободный изгиб слоя имеет радиус кривизны  $\sim 8,8$  мм. Для последующих слоев изгиб уменьшается, кремнекислородный слой растягивается, наступает момент, когда энергетически более выгодным становится образование новой трубки. При толщине более 10 слоев образуется антигорит (листовая разновидность серпентина), менее 10 слоев — хризотил (волокнистая разновидность серпентина).

Ниже приведены теоретические формулы асбестов.

#### Амфиболовые асбесты

Антофиллит-асбест  $(Mg, Fe^{2+})_7 [Si_8O_{22}] (OH)_2$

Куммингтонит-асбест  $(Fe^{2+}, Mg)_7 [Si_8O_{22}] (OH)_2$

Рибекит-асбест (крокидолит)  $Na_2Fe_3^{2+}Fe_2^{3+} [Si_8O_{22}] (OH)_2$

Родусит-асбест  $Na_2 (Mg, Fe^{2+})_3Fe_2^{3+} [Si_8O_{22}] (OH, F)_2$

Магнезиоарфведсонит-асбест  $Na_3(Fe^{2+}, Mg)_4(Fe^{3+}, Al)[Si_8O_{22}] (OH, Fe)_2$

Рихтерит-асбест  $CaNa_2Mg_5 [Si_8O_{22}] (OH)_2$

Актинолит-асбест  $Ca_2Mg_5 [Si_8O_{22}] (OH)_2$

Тремолит-асбест  $Ca_2Mg_5 [Si_8O_{22}] (OH)_2$

Магнийкрокидолит-асбест  $Na_2[Fe^{2+}, Mg]_3Fe_2^{3+} [Si_8O_{22}] (OH)_2$

#### Серпентиновые асбесты

Хризотил-асбест  $Mg_3 [Si_2O_5] (OH)_4$

Пикролит  $Mg_3 [Si_2O_5] (OH)_4$

Асбесты, благодаря присущим им свойствам (способность расщепляться на волокна, механическая прочность, устойчивость к агрессивным средам, огнестойкость, жаропрочность, способность к набуханию, звуко- и электроизоляционные свойства, адсорбция жидких и газообразных веществ), находят широкое применение в различных отраслях науки и техники (в чистом виде и в качестве наполнителей полимеров, керамики, цемента). Основными потребителями асбестов и материалов на их основе являются: электротехническая, резинотехническая, асбестоцементная, асбестотекстильная, строительная, химическая, бумажная и другие отрасли промышленности; асбест используется в атомной энергетике, в производстве космических кораблей и авиапромышленности в качестве смазочных материалов.

В природных условиях амфиболовые асбесты представлены жильными и пластовыми телами или вкрапленниками в материнских породах осадочного и метаморфического происхождения. Они имеют длину волокон порядка 0,1—2 см, но встречаются крокидолиты с длиной волокон до 10 см, а амфиболовые волокна до 25 см. По мнению многих исследователей, толщина отдельных волокон амфиболовых асбестов зависит от их химического состава и находится в пределах 0,01—0,1 мкм.

Ежегодная добыча асбестов в капиталистических странах составляет более 5 млн. т. Основные запасы этого минерала находятся в Южной Африке (~60 % мировых запасов) и в Австралии (~40 %). Голубые асбесты поставляют на международный рынок ЮАР, Австралия и Королевство Свазиленд.

Хризотил-асбест встречается в месторождениях, образовавшихся путем метаморфизма ультраосновных пород — дунитов, перидотитов, пироксенов, и в месторождениях, возникших в результате метаморфизма доломитизированных известняков под влиянием гидротермальных растворов, связанных с магматическими породами. К первому типу месторождений относятся Баженовское на Урале, Южно-Родезийское в Африке и др. Это наиболее значительные по запасам месторождения хризотилитовых асбестов.

Многие авторы приходят к тому, что один из главных факторов образования асбестов — воздействие на материнскую силикатную породу гидротермальных растворов, имеющих соответствующие концентрации химических компонентов.

### **Синтез в гидротермальных условиях**

Основная особенность гидротермальных процессов — присутствие в реакционных смесях значительного количества воды. Повышение температуры в закрытых системах при наличии большого количества воды приводит к увеличению давления. При повышенных температурах и давлениях в присутствии водного флюида могут образовываться разнообразные соединения (как содержащие воду, так и безводные). Гидротермальным методом при относительно мягких условиях можно получать соединения, которые



обычно образуются при высоких температурах. Это связано с катализирующим действием воды при повышенных температурах и давлениях. Однако гидротермальный синтез кристаллов в чистой воде не получил широкого распространения, так как большинство соединений слабо растворяется в чистой воде или разлагается горячим паром с последующей гидратацией составляющих оксидов. Можно предотвратить разложение соединений и повысить их растворимость, если средой будет служить не чистая вода, а растворы щелочей или солей.

Гидротермальный синтез амфиболов осуществляется из разбавленных суспензий и в растворах щелочей (хлоридов, карбонатов) с добавлениями фторидов. При анализе работ, опубликованных за последние годы, выявлено, что изучение диаграмм состояния амфиболов и их синтез проводились в составах, отвечающих природным амфиболом. Из многочисленных представителей группы амфиболов асбестовидные формы дают только те виды, в структуре которых не происходило замещения кремния на алюминий. Волокнистые разности присущи магнезиальным, магнезиально-железистым, кальциевым, кальциево-железистым и щелочным амфиболом [22, 28].

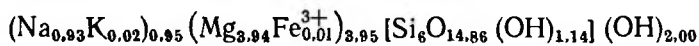
Изучение пределов устойчивости амфиболов в гидротермальных условиях показало, что синтез соединений этого класса может быть осуществлен в области температур от 300 до 970 °C и давлений от 20 до 300 МПа. При синтезе волокнистых разностей амфиболов, как правило, использовались минерализаторы, которые ускоряли реакции превращения исходной смеси в амфибол и снижали температуру синтеза. Синтез волокнистых амфиболов осуществлялся как из чистых реактивов, так и с использованием в качестве исходных компонентов природных минералов, которые встречаются в ассоциации с амфиболом, являясь промежуточными или сопутствующими соединениями при образовании амфиболов или продуктами их разложения.

Структура амфиболов позволяет синтезировать амфиболоподобные соединения различного состава в волокнистой форме. Анизотропия роста кристаллов во многом зависит от анизотропии структурной организации слагающих кристалл элементов. Анизотропия роста чаще всего совпадает с направлением наиболее прочных связей в структуре кристалла. В структуре амфибола энергетически более прочные связи имеют преимущественную направленность по оси *C*. Это является структурной предпосылкой для развития волокнистых форм. Однако в природе амфиболы встречаются в виде различных морфологических разновидностей. О влиянии внешней среды при кристаллообразовании на морфологию кристаллов свидетельствует разнообразие кристаллических форм одного и того же минерала, образующегося в различных условиях. Наиболее широко изучены условия синтеза волокнистых щелочных амфиболов. В волокнистой форме получены щелочные амфиболы: железистые, магнезиальные, магнезиально-железистые, аналогичные по составу природным амфиболовым асбестам, а также

не имеющие аналогов в природе соединения с амфиболовой структурой.

С целью изучения механизма образования амфиболовых асбестов исследовались синтетические продукты, полученные в системе  $\text{Na}_2\text{O}—\text{MgO}—\text{SiO}_2—\text{H}_2\text{O}$  при различных термодинамических условиях [23]. Были проведены опыты в диапазоне 200—500 °С с интервалом 50—100°. Выяснилось, что при температурах 200—350 °С и давлениях 20—100 МПа синтезируется монтмориллонит со следующими параметрами (в нм):  $a=0,524$ ;  $b=0,910$  и  $c=1,240$ . В интервале температур 400—500 °С и давлении 25—100 МПа монтмориллонит переходил в практически мономинеральную волокнистую фазу с параметрами (в нм):  $a=1,0132$ ,  $b=2,712$ ,  $c=0,5257$ ,  $\beta=106^\circ 54'$ .

Расшифрованная структура волокнистой фазы оказалась подобной структурам пироксенов и амфиболов в проекции на плоскость (010), но с иным расположением атомов вдоль оси *B*. Если в пироксенах основным структурным элементом являются отдельные цепочки из Si-тетраэдров, то в волокнистой фазе основу структуры составляют ленты, образованные тремя пироксеновыми цепочками, соединенными общими атомами кислорода. Состав таких лент выражается формулой  $[\text{Si}_6\text{O}_{16}]^{3-}$ . Параллельные оси *C* ленты соединяются посредством атомов Mg и Na. Каждый атом Mg имеет октаэдрическое окружение из атомов кислорода и групп (OH)<sup>-</sup>. Атомы Na окружены шестью анионами, связанными с одним атомом кремния и двумя атомами кислорода, являющимися общими для двух тетраэдров. Для компенсации зарядов приходится предполагать, что из шести атомов, связанных с одним атомом кремния, один представлен (OH)<sup>-</sup>-группой, а остальные — атомами кислорода. Исходя из таких предположений была выведена идеальная структурная формула синтезированной фазы:  $\text{NaMg}_4[\text{Si}_6\text{O}_{15}(\text{OH})](\text{OH})_2$ . Полученная на основании результатов химического анализа структурная формула



близка к идеальной. Правильность предложенной структурной модели волокнистой фазы была подтверждена методом микродифракции.

Синтезированная волокнистая фаза была отнесена к новому структурному типу ленточных силикатов. Возможность существования многорядных кремнийкислородных лент в структурах Ва-силикатов была впервые предсказана Н. В. Беловым еще в 1947 г. и экспериментально подтверждена им же в 1971 г. В полученной волокнистой фазе так же, как и в пироксенах, амфиболах и слоистых силикатах, кремнекислородные радикалы полярны. Поэтому кремнекислородную ленту из трех пироксеновых цепочек можно рассматривать, по Н. В. Белову, как промежуточное звено между слоистыми силикатами и амфиболами. Эта волокнистая фаза устойчива в низкотемпературной области синтеза и с повышением температуры переходит в амфибол.

Синтетические щелочные амфиболы типа рихтерита получены в виде мономинерального волокнистого продукта. Синтезы амфиболов этого типа осуществлялись из суспензий в щелочной среде при наличии минерализаторов в реакционной смеси в виде  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaF}$ . Ион натрия в растворе, являющийся составной частью амфибола, представляет собой наиболее подвижный элемент. В качестве менее подвижного элемента выступает магниальная составляющая в виде оксидов, гидроксидов или гидросиликатов магния. Следовательно, создаются условия, обеспечивающие анизотропию роста, и поэтому в щелочных растворах довольно легко кристаллизуются волокнистые амфиболы рихтеритового ряда.

Растворы хлоридов ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ) являются минерализаторами при синтезе в кислых растворах железосодержащих амфиболов типа актинолита, ферроактинолита, рибекита. Ионы железа и кальция, входящие в состав амфибола, находятся в растворе в виде подвижных элементов, в то время как кремнеземсодержащая остается менее подвижной атомной группировкой. В этом случае также возникает анизотропия роста и амфибол кристаллизуется в виде волокон. Катализирующие растворы хлоридов и  $\text{NaF}$  способствуют возникновению волокнистых форм роста кристаллов и значительно ускоряют реакции образования амфиболов.

Амфиболы различного состава в волокнистой форме кристаллизуются в строго определенных химических условиях, а также при определенных концентрациях в растворе тех или иных минерализаторов. Так, синтез волокнистого магниорихтерита может быть осуществлен только при массовой доле щелочи в растворе не выше 15 %; добавление  $\text{NaF}$  способствует более быстрому образованию амфибола и увеличению длины его волокон. Никелевый амфибол кристаллизуется в узкой области составов, определяемой массой долей щелочи в растворе. При синтезе амфиболов рибекит-арфведсонитового ряда избыток ионов натрия в исходной шихте в виде  $\text{NaF}$  по сравнению со стехиометрическим количеством натрия в амфиболе значительно ускоряет процесс превращения исходной смеси в амфибол.

Следовательно, общим условием для синтеза щелочных амфиболов в виде волокон является участие в реакции минерализаторов, способствующих созданию условий анизотропии роста кристаллов и увеличению скорости реакций образования амфибола.

Температура синтеза — одно из определяющих условий, влияющих на кристаллизацию амфибола в волокнистой форме. Волокнистые кристаллы образуются при температурах 350—600 °C преимущественно вблизи нижнего температурного предела устойчивости амфиболов. Выше этих температур кристаллизуются игольчатые и призматические формы. Для получения волокнистого амфибола при более высоких температурах, по-видимому, необходимо значительно повышать давление. При этих условиях за короткое время образуются крупные волокнистые кристаллы толщиной до 1 мкм.

Наиболее подробно изучено [28] влияние различных факторов гидротермального синтеза на кристаллизацию амфибола состава магнезиорихтерита  $\text{Na}_2\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$  из суспензий при температурах 350—700 °С, давлениях (рассчитанных по заполнению автоклава) от 20 до 150 МПа и массовой доле щелочи в растворе от 0,1 до 15 %. В зависимости от условий синтеза в изученных пределах характер кристаллизации самих волокон амфибола может быть различен. Четко разделяются три типа кристаллизации амфибола, определяющиеся длиной, толщиной и характером агрегирования волокон: отдельные длинные перепутанные волокна, короткие волокна, собранные в пучки и иглы. В зависимости от условий синтеза наблюдаются переходы между этими крайними видами кристаллов. Агрегирование в пучки наблюдается и у тонких эластичных волокон, и у игл. Часто агрегаты представляют собой сферолиты, радиально-лучистые образования, сноповидные формы кристаллов и т. д.

При синтезе магнезиорихтерита из суспензий характер кристаллизации амфибола зависит от совокупности всех условий гидротермального синтеза: температуры, давления, соотношения компонентов в исходной шихте, концентрации гидротермальных растворов, соотношения твердого и жидкого компонентов (табл. 33). Установлено, что при низких температурах (300—400 °С) кристаллизуются коротковолокнистые агрегаты, при температурах 400—500 °С образуются длинные эластичные волокна, при температурах выше 500 °С кристаллизуются толстые волокна и иглы. Отмеченная закономерность наблюдается только при составе исходной смеси, соответствующем стехиометрическому соотношению компонентов в амфиболе, и давлении 50—70 МПа. Отклонение от стехиометрического соотношения исходных компонентов в смеси в сторону увеличения содержания  $\text{SiO}_2$  (до 10 %) приводит к кристаллизации более толстых и длинных волокон. При увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  выше 10 % образуются игольчатые кристаллы. Повышение давления от 20 до 150 МПа при прочих равных условиях синтеза способствует кристаллизации более тонких и длинных волокон.

Наиболее существенным фактором, определяющим характер кристаллизации волокон магнезиорихтерита из суспензий, является концентрация щелочи в реакционной среде. При всех температурах и давлениях в области образования волокнистых амфиболов наблюдается общая закономерность, заключающаяся в том, что при низких массовых содержаниях щелочи (до 0,5 %) амфибол кристаллизуется в виде тонких длинных волокон. С увеличением массовых содержаний щелочи до 2—5 % в реакционном растворе кристаллизуются короткие агрегаты волокон в виде пучков или снопов, в более концентрированных щелочных растворах (10—15 %) образуются корродированные агрегаты волокон. При массовом содержании щелочи в растворе выше 15 % магнезиорихтерит вообще не образуется в исследованной области температур и давлений (300—600 °С,  $P=20\div150$  МПа). Таким образом,

Таблица 33

## Характеристика синтезированного магнезиорихтерита

Исходные вещества	Условия синтеза				Продукт синтеза		
	°C	P, МПа	$\tau$ , ч	Ж : Т	Массовое содержание амфибола, %	Форма кристаллизации	Размер волокон Толщина, мкм      Длина, мм
$Mg(OH)_2$ ; $Na_2SiO_3 \cdot H_2O$ ; $H_2O$ $Mg(OH)_2$ свежеосажденный; жидкое Na-стекло; $H_2O$ $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ; $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ; $H_2O$ Серпентиновые минералы (офит, антитерит, лизардит, хризотил), жидкое Na-стекло или $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ Энстатит, NaOH; $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ; NaF; $H_2O$ $MgO$ ; $Na_2SiO_3 \cdot 9H_2O$ ; NaOH; $H_2O$	500	90	10	(20—30) : 1	90	Волокнистая масса	0,1—0,01      0,5—3
	350—650	40—150	10—48	20 : 1	95—98	Сноп, пучки волокон	0,1—0,01      0,2—4
	480	70—100	48	30 : 1	98—100	Спутановолокнистая масса	0,1—0,01      0,5—5
	350—650	40—150	48	(30—50) : 1	70—100	То же	0,1—0,5 $\leq 3$
	470—480	70	48	(30—50) : 1	95	»	0,1—0,5      0,4—3
$Mg(OH)_2$ ; $SiO_2$ ; NaOH; $H_2O$ $MgCl_2$ ; $Na_2SiO_3$ ; NaOH; NaF; $H_2O$	700	300	—	2,9 : 1	—	Сверху длинные волокна, снизу волокнистая масса	—      —
	700	300	—	1,4 : 1	—	Пучки волокон	1—2 $\leq 20$
	700	300	6	4,5 : 1	—	Спутановолокнистая масса	—      —
$MgO$ ; $SiO_2$ ; NaF; $H_2O$ $MgCl_2$ ; $Na_2SiO_3$ ; NaOH; NaF; $SiO_2$ ; $H_2O$	700	300	—	4,5 : 1	—	То же	—      7,5
	580	200	6	—	—	Волокнистая масса	1—2      —

увеличение содержания щелочи в реакционной среде приводит к агрегированию волокон в пучки.

Синтез волокнистого магнезиорихтерита осуществляется в течение 10—48 ч при оптимальных температурах 450—500 °С и давлениях 50—150 МПа. Увеличение экспозиции гидротермальной обработки исходных смесей до 7 сут способствует кристаллизации более длинных волокон амфибола за счет его перекристаллизации. Процесс перекристаллизации происходит в тех же условиях, что и синтез. Перекристаллизация амфибола носит собирательный характер, при котором вещество не переносится в другую часть автоклава из-за различия температуры или концентрации, а в том же объеме реакционной смеси происходит перекристаллизация первоначально образованных мелких агрегатов волокон в спутанноволокнистую массу. Следует отметить, что процесс перекристаллизации замедляется при достижении длины волокон 4—5 мм; дальнейшее увеличение экспозиции до 30 сут приводит лишь к незначительному их увеличению.

Скорость нагревания исходной смеси при синтезе магнезиорихтерита из суспензий не влияет на длину волокон. Однако медленный ввод реакционного сосуда в режим приводит к расслоению исходной смеси за счет оседания твердых частиц, при этом нарушается гомогенизация реакционной смеси, и в продукте синтеза по высоте реакционного объема появляется зональность не только морфологическая, но и чисто минералогическая.

При синтезе амфиболов рибекит-арфведсонитового ряда и куммингтонита с использованием в качестве реакционной среды гидротермальных растворов высокой плотности на длину волокон влияют скорости разогрева и охлаждения реакционной смеси. Это подтверждает различие механизмов роста волокон амфибола из разбавленных суспензий (твердое вещество и раствор) и густых смесей (твердое вещество и пар).

При синтезе волокнистых амфиболов различных составов из суспензий наблюдался преимущественный тип кристаллизации для каждого состава. Магнезиорихтерит в зависимости от условий синтеза кристаллизуется в виде: 1) отдельных длинных волокон, перепутанных между собой; 2) коротких волокнистых агрегатов; 3) игл. Кобальтовый амфибол почти всегда кристаллизуется в виде спутанноволокнистой и игольчатой массы и не образует агрегированных в пучки волокон. Марганцевый амфибол образует главным образом агрегаты коротких волокон в виде радиальнолучистых образований и снопов. Никелевый амфибол, как правило, кристаллизуется в виде очень тонких эластичных волокон, которые образуют так называемую свойлоченную массу.

Из приведенных данных видно, что в волокнистой форме удается синтезировать амфиболы различного химического состава. Исключением являются амфиболы, содержащие алюминий. Установлено, что алюминий снижает анизотропию структурных сил связи, поэтому структурная предпосылка для роста волокнистых кристаллов амфиболов, содержащих алюминий, незначительна.

Исследования по синтезу хризотила проводились с целью решения теоретических вопросов и получения волокнистых материалов для практического использования. Многочисленные опыты показали, что хризотилковый асбест может быть синтезирован в гидротермальных условиях.

Для синтеза хризотила применялись исходные материалы, которые являлись источниками  $\text{SiO}_2$  и  $\text{MgO}$ . Это были растворы, гели, нерастворимые при обычных условиях кристаллические оксиды и аморфные вещества. Исследовались различные факторы, влияющие на кристаллизацию хризотила: температура, давление, продолжительность опыта, присутствие в гидротермальных растворах, различных ионов. Проведенные работы позволили сделать следующие выводы: 1) воспроизводимость опытов была плохой, 2) продукты реакции содержат большое количество примесей, 3) размеры волокон синтетического хризотилаасбеста лежат в пределах разрешения электронного микроскопа.

С целью получения чистого мономинерального хризотила были проведены исследования в Институте химии силикатов им. И. В. Гребенщикова АН СССР. В результате исследований определены оптимальные условия синтеза чистого мономинерального хризотила — температура  $350^\circ\text{C}$ , давление 30—140 МПа, экспозиция 24 ч, рН среды 7—9; получена полная воспроизводимость опытов с получением заданного синтетического продукта в количестве до 90—95 %; синтезирован продукт, представляющий собой спутанноволокнистую массу, состоящую из отдельных волокон хризотила длиной до  $10^{-4}$  см и толщиной  $10^{-6}$  см; исследованы некоторые свойства синтетического хризотила (плотность, температура плавления, химическая и термическая стойкость, абсорбционные свойства), весьма близкие к свойствам природного минерала.

### **Синтез во фторсиликатных системах**

Большое распространение получает синтез минералов из фторсиликатных систем путем реакций в твердом состоянии, в газовой среде, в расплаве. Эти реакции происходят в основном за счет того, что фтор и его соединения являются активными минерализаторами. Минерализующее действие фторидов обусловлено протеканием следующих физико-химических процессов.

1. При нагревании исходной шихты различных составов, соответствующих составам фторасбестов, образуются новые, промежуточные соединения. В этих процессах важную роль играет склонность иона  $\text{F}^-$  к комплексообразованию. Промежуточные соединения устойчивы в определенной области температур. Поэтому при дальнейшем нагревании они разлагаются с образованием оксидов и фторидов повышенной реакционной способности.

2. Исходные фториды и промежуточные соединения способны образовывать легкоплавкие эвтектики с основными компонентами исходных смесей. Это способствует снижению температуры плавления исходной шихты.

3. В присутствии фторидов ускоряются полиморфные превращения  $\text{SiO}_2$ .

4. Гидролитическая диссоциация фторидов ведет к появлению в реакционной смеси фтористого водорода, под воздействием которого возникают многочисленные дефекты в кристаллических решетках кремнезема и силикатов, участвующих в реакции. Это повышает скорость взаимодействия компонентов исходной шихты.

5. Фториды снижают вязкость силикатных расплавов. Это способствует развитию процессов диффузии и обуславливает повышение скорости реакций в твердом состоянии, протекающих в присутствии жидкой фазы, а также скорости взаимодействия в расплаве. Кроме того, снижение вязкости расплава оказывает положительное влияние на скорость зарождения и роста кристаллов.

6. Способность фтора к образованию летучих соединений обуславливает возможность протекания реакций с участием газовой фазы.

В зависимости от химического состава исходной шихты и температуры синтеза механизм минерализующего действия фторидов будет определяться преобладающим развитием одного или нескольких из вышеперечисленных процессов. Во многих силикатах, в том числе в слюдах и амфиболах, фтор изоморфно замещает гидроксильную группу. Эта кристаллохимическая замена обусловлена близостью их ионных радиусов.

Диаграммы состояния дают представление об условиях и последовательности минералообразования в исследуемых системах, позволяют сделать заключение о характере реакций, ведущих к образованию интересующих соединений. Поэтому изучение диаграмм состояния является необходимой теоретической основой процессов синтеза. Фторсиликатные системы, в которых при определенных условиях могут образоваться фазы фторамфиболового состава, изучены недостаточно. Это обусловлено прежде всего экспериментальными трудностями: сложным химическим составом, агрессивностью и склонностью к гидролизу оксифторидных систем, а также присутствием летучего компонента — фтора. Имеющиеся в литературе диаграммы состояния фторсиликатных систем, отвечающих составам фторамфиболов, приведены в монографии Л. Ф. Григорьевой и др. [22, 28].

### *Синтез фторамфиболов из расплава*

Впервые синтез фторамфиболов (и фторслюд) был осуществлен из расплава в 30-х годах Д. П. Григорьевым, который показал, что при таком синтезе вода, входящая в состав этих минералов в виде ОН-групп, должна быть замещена фтором. Эти исследования послужили теоретической основой синтеза фторсодержащих аналогов гидросиликатов в пирогенных условиях. В работах Д. П. Григорьева и в последующих работах американских и японских ученых фторамфиболы были синтезированы из расплава.



В качестве исходных материалов использовались в основном химические реактивы (оксиды, фториды, карбонаты). Кроме этого в опытах применялись природные минералы: роговые обманки, пироксены, волластонит. Плавление исходных шихт проводилось в плотно закрытых графитовых, керамических или платиновых тиглях с использованием печей сопротивления с воздушной, восстановительной или нейтральной средой. После изотермической выдержки, необходимой для гомогенизации расплава, осуществлялась его кристаллизация путем снижения температуры печи. Из расплава были синтезированы разнообразные по химическому составу фторамфиболы: тремолит, рихтериты, арфведсонит, рибекит, эдениты, роговые обманки, литиевый протоамфибол. В продуктах синтеза содержание фторамфибола достигает 70—95 %. В качестве примесей обычно присутствуют пироксены, фториды, стекло. Фторамфиболы представлены игольчатыми кристаллами, часто образующими радиально-лучистые агрегаты. Длина кристаллов фторамфиболов от 0,2 до 10 мм, толщина от 1 до 100 мкм. Извлечение фторамфибола из продуктов синтеза представляет значительные трудности, так как остаточное стекло прочно цементирует кристаллы в единый блок. Даже в пористых спеках тончайшие прослойки стекла покрывают поверхность кристаллов амфибола, и это является причиной их несовершенной спайности и высокой хрупкости.

Метод синтеза из расплава позволяет получать фторамфиболы различного химического состава в виде монокристалльных образований, которые по своей текстуре, морфологическим характеристикам и физико-механическим свойствам не являются асбестами. Работы, направленные на получение монокристаллических материалов со спутанноволокнистой текстурой, подобных природному нефриту, до настоящего времени также не увенчались успехом. Однако результаты этих исследований представляют интерес для создания стеклокристаллических материалов. Было показано, что при многоступенчатой термической обработке стекол, отвечающих составу фторамфиболов, в области температур 600—950 °С образуется монокристаллический фарфоровидный материал. Этот материал состоит из разноориентированных короткопризматических кристаллов фторамфибола размером менее 0,1 мкм с небольшими примесями стекла и пироксенов.

### *Синтез фторамфиболов твердофазовым методом*

Получение асбестоподобных фторамфиболов путем нагревания порошкообразной смеси исходных веществ при температуре 700—1100 °С и атмосферном давлении было впервые осуществлено в 30-е годы немецкими учеными В. Людке и К. Х. Шейманом. Это направление получило дальнейшее развитие в работах В. Эйтеля, Г. В. Гиббса, Х. Эспига, Х. Сайто и явилось предметом детальных исследований, проведенных А. Д. Федосеевым, Л. Ф. Григорьевой, О. Г. Чигаревой и др. [22, 28].

В качестве исходных материалов в этих работах применялись химические реактивы (оксиды, фториды, карбонаты) и природные минералы (серпентин, хлорит, тальк, антофиллит, родусит, флогопит, оливин, энстатит), а также горные породы (серпентиниты, перидотиты, дуниты, пироксениты). Синтез осуществлялся в плотно закрытых керамических, графитовых, платиновых тиглях или в герметичных тиглях из углеродистой стали в печах с воздушной, нейтральной или восстановительной средой. После продолжительной изотермической выдержки, необходимой для протекания твердофазовых реакций, температуру постепенно снижали.

Реакции в смесях порошкообразных веществ осуществляются за счет непосредственного взаимодействия между частицами исходных компонентов или при участии жидкой и газовой фаз, присутствие которых значительно повышает скорость процесса. Независимо от природы исходных компонентов продукты твердофазовых реакций представляют собой плотный или пористый спек, состоящий из радиально-лучистых агрегатов и разноориентированных игл или волокон фторамфибола длиной от 0,5 до 1 мм при толщине от 0,1 до 10 мкм. По своей текстуре эти продукты часто напоминают плотный войлок. Содержание фторамфибола в них обычно составляет 70—95 %, а в продуктах перекристаллизации некоторых минералов 30—50 %. В качестве примесей присутствуют фториды, кристобалит, тридимит, форстерит, минералы группы гумита, пироксены, слюда, стекло.

Накопленный опыт многих исследователей показывает, что при использовании твердофазовых реакций можно получать волокнистые фторамфиболы разнообразного химического состава, многие из которых не имеют аналогов в природе. Этот метод дает возможность синтезировать волокнистые, асбестоподобные фторамфиболы при сравнительно невысоких (900—1100 °C) температурах и атмосферном давлении. Поэтому усилия исследователей были направлены на уточнение оптимальных условий этого процесса.

Многочисленные работы [22, 28] посвящены синтезу магнезиофторрихтерита. Опытами установлено, что наиболее полно процесс образования фторрихтерита протекает в шихте, содержащей смесь NaF и  $MgF_2$  (рис. 38).

Вопросы минералообразования в системе  $NaF-MgF_2-MgO-SiO_2$  детально исследованы Ю. И. Гончаровым. Результаты исследований обобщены в виде диаграммы полей кристаллизации различных минеральных фаз (рис. 39). Все минеральные фазы, образующиеся в системе, классифицированы как основные, слагающие более 80 % продуктов синтеза, и второстепенные, или минеральные фазы — примеси. К основным относятся фторрихтерит  $Na_2Mg_6[Si_8O_{22}]F_2$ , слоистый силикат состава  $NaMg_3[Si_4O_{10}] \times (F, O)_2$  и гекторит  $Mg_{2,67}Na_{0,3}[Si_4O_{10}]F_2$ . К примесям отнесены фтортальк, хондродит, норбергит, селламан, нейборит, тридимит.

Были проведены исследования вышеприведенной системы с целью отработки технологических аспектов синтеза фторрихтерита: определение оптимального состава шихты; температурные

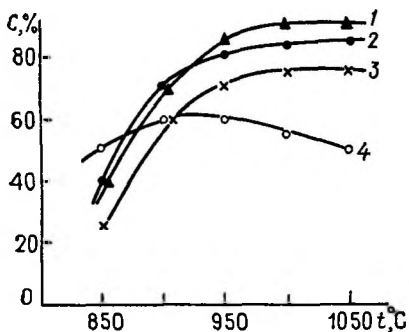


Рис. 38. Зависимость выхода магнезиофторрихтерита  $C$  от температуры и состава исходных фторидов (содержание фтора 4—6 атомов на формульную единицу; время выдержки 36 ч):

1 —  $\text{NaF} + \text{MgF}_2$ ; 2 —  $\text{NaF}$ ; 3 —  $\text{MgF}_2$ ; 4 —  $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ .

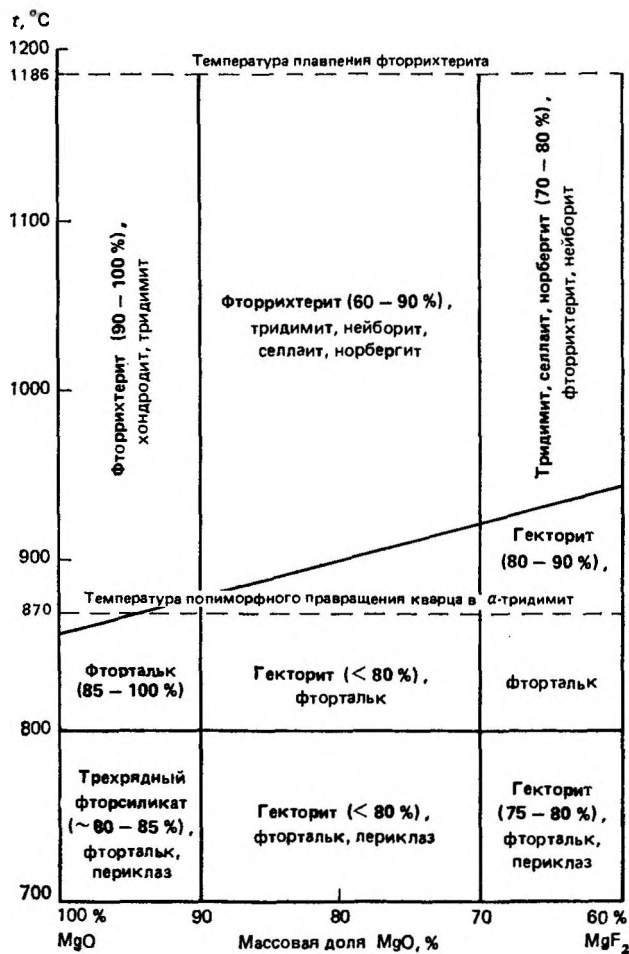


Рис. 39. Диаграмма полей кристаллизации различных минеральных фаз в системе  $\text{NaF}-\text{MgF}_2-\text{MgO}-\text{SiO}_2$

и временные параметры процесса, обеспечивающие получение волокнистого асбеста с минимальным количеством примесей, обеспечение воспроизводимости циклов. В качестве исходных компонентов шихты применялись химические реактивы оксидов и фторидов квалификации «ч» и «ч. д. а.». Количество фтора, вводимого с фторидами, колебалось от 2 до 3,5 атомов на формульную единицу, шихта составлялась без плавней и с плавнями (25 % хлористого натрия к массе шихты). Кремнекислота и хлористый натрий измельчались в шаровой мельнице до размера частиц 40 мкм. Фтористый натрий растирался в фарфоровой ступке. Перед приготовлением шихты фтористый натрий прокаливался в муфеле при температуре 500 °С в течение 4—6 ч, а хлористый натрий — в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течение 4 ч. Перемешивание шихты производилось в смесителе типа «пьяная бочка» в течение 20 мин. Опыты проводились в печи с водородной защитной атмосферой в герметичных тиглях из малоуглеродистой стали (диаметр 76 мм, высота 160 мм, масса шихты 300 г). Тигли устанавливались в печь, разогретую до 800 °С, стабилизация и выдержка при этой температуре составили 12 ч, затем подъем температуры до 1000; 1050; 1100 °С, выдержка 24 ч. После этого — охлаждение до 800 °С и выемка тиглей.

Установлено, что добавление в качестве плавня хлористого натрия в количестве 25 % к массе шихты изменяет габитус кристаллов: игольчатый, призматический на волокнистый. По массовому содержанию волокнистого амфибола (до 100 %) лучшими были слитки, полученные при температуре 1000 и 1050 °С из шихты состава (в молях)  $\text{NaF}$  2,5;  $\text{MgF}_2$  0,5;  $\text{MgO}$  5,5;  $\text{SiO}_2$  8;  $\text{NaCl}$  4. Слитки образовались плотные со «щеткой» асбеста сверху до 1 мм, почти полностью состояли из коротковолокнистого амфибола с  $n = 1,597$  (длина волокон 0,02—0,07 мм,  $d \approx 5 \div 6$  мкм). Встречаются единичные зерна тридимита. При увеличении температуры синтеза до 1100 °С в слитке преобладает призматический и игольчатый амфибол. Были проведены укрупненные опыты в тиглях диаметром 270 мм, высотой 300 мм с загрузкой шихты 10 кг. В результате этих опытов была отработана лабораторная технология синтеза фторрихтерита в тиглях. Основные параметры: температура синтеза 1050—1100 °С, время выдержки при этой температуре 48 ч, состав шихты:  $2,5\text{NaF} \cdot 0,5\text{MgF}_2 \cdot 5,5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 + 25\% \text{NaCl}$ .

Слитки получают плотноспеченные, белого цвета. Разделка слитка заключается в дроблении и замачивании в воде. После размягчения продукт синтеза тщательно измельчается, промывается, фильтруется и высушивается. После сушки фторасбест приобретает вид легкого порошка белого цвета, мягкого на ощупь (рис. 40). Кристаллооптический анализ показал, что весь полученный продукт состоит из волокнистого фторамфибола. Встречаются единичные включения тридимита. Длина волокон асбеста 0,05—0,15 мм, толщина 5—10 мкм. Формула по данным химического анализа:  $(\text{Na}_{1,89}\text{K}_{0,02})_{1,91}\text{Mg}_{5,98}[\text{Si}_{8,00}\text{O}_{22,14}] \cdot \text{F}_{1,86}$ .

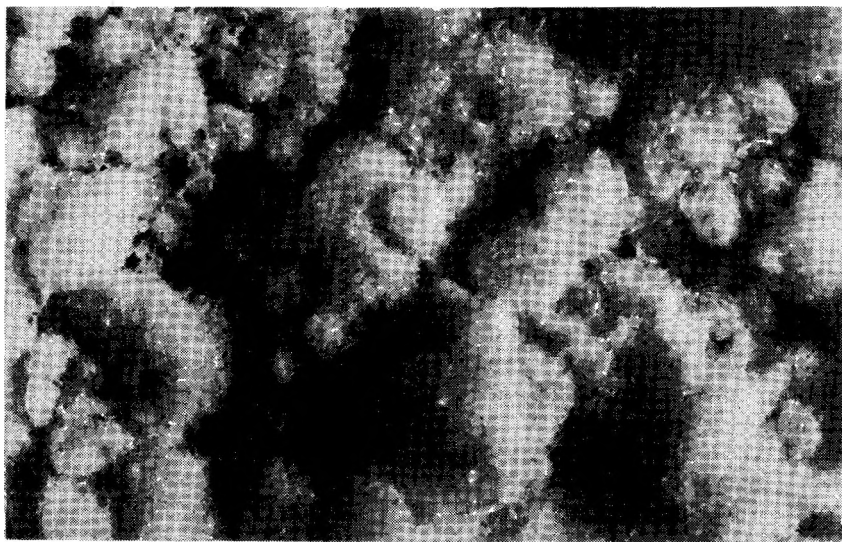


Рис. 40. Внешний вид кристаллов фторрихтерита. Ув. 20

*Синтез фторкупферита.* Анализ исследований по синтезу ромбического амфибола типа антофиллита и моноклинного амфибола типа куммингтонита дан в работе [21]. Асбесты синтезированы в гидротермальных условиях, во фторсиликатных расплавных системах и при твердофазовых реакциях. Наиболее детально изучен состав  $\text{SiO}_2\text{—MgO—MgF}_2\text{—Na}_2\text{O}$  [28]. При твердофазовом взаимодействии в интервале температур 600—1150 °С в закрытой системе  $\text{SiO}_2\text{—MgO—MgF}_2$  исходный аморфный кремнезем превращается в кристобалит и кристаллизуются селлаит  $\text{MgF}_2$ , форстерит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$  и фторнорбергит  $\text{Mg}_2\text{SiO}_4 \cdot \text{MgF}_2$ . Последний устойчив в широком диапазоне соотношений исходных компонентов. Образование чисто магнезиального фторамфибола состава  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$  установлено не было. Синтез амфиболового асбеста такого состава не был осуществлен и другими исследователями.

С целью получения магнезиального фторамфибола  $\text{Mg}_7\text{Si}_8\text{O}_{22}\text{F}_2$  исследована система  $\text{MgF}_2\text{—MgO—SiO}_2\text{—NaCl}$ . Галит вводился в качестве плавня-минерализатора в количестве 15 и 25 % к массе основных компонентов. При увеличении количества галита в синтезированном продукте резко возрастало количество примесей. Опыты проводились при температурах 800—1100 °С в печи с водородной защитной атмосферой в герметичных тиглях диаметром 76 мм и высотой 100 мм. Во всей серии опытов тигель устанавливался в неразогретую печь. Скорость разогрева была произвольной, выдержка при температуре синтеза составляла 36 ч.

Наиболее оптимальной для процесса синтеза с максимальным выходом фторасбеста оказалась температура около 1000 °С. При

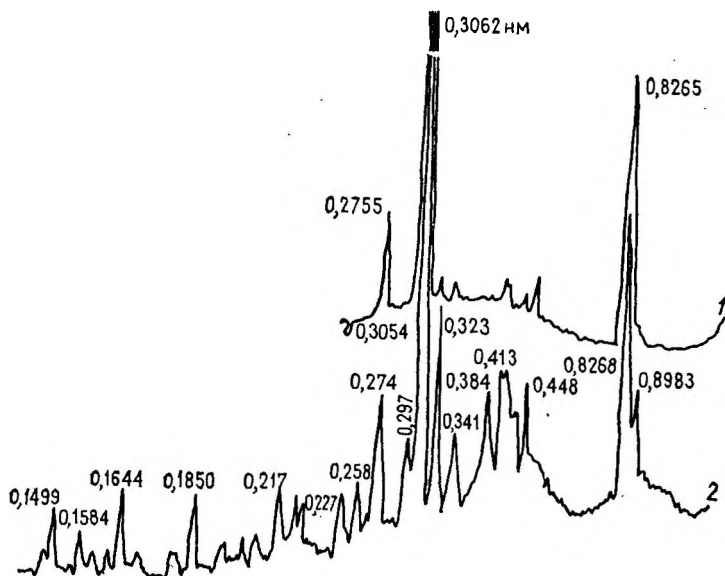


Рис. 41. Дифрактограмма волокнистой фазы:

1 — ориентированный образец; 2 — неориентированный образец. Условия съемки:  $\text{CuK}\alpha$ -излучение, Ni-фильтр

более низкой и при более высокой температурах образуется большее количество примесей, т. е. выход волокнистой фазы фторамфибола уменьшается. Максимальный выход фторасбеста ( $\sim 80\%$ ) достигается при температуре синтеза  $1000^\circ\text{C}$ . Примеси состоят в основном из энстатита ( $\leq 15\%$ ), хондрита ( $\leq 5\%$ ), тридимита ( $\leq 1\%$ ) и следов галита.

Фазовый состав продуктов синтеза, полученных при каждой температуре, изучался отдельно для обогащенных частей и для мономинеральных образований на внешней поверхности монолита.

При температуре  $1000^\circ\text{C}$  «щетковидные» выделения представлены мономинеральным фторкупферитом. На дифрактограмме ориентированного препарата отчетливо выделяются характерные для волокнисто-ленточных амфиболов довольно сильные рефлексы  $hk0$  (рис. 41). Отражения с аналогичными  $d$  ( $hk0$ ) могут наблюдаться для моноклинных и для ромбических разновидностей. Моноклинную решетку исследуемой фазы удалось отличить от ортогональной с помощью индирования дифрактограммы неориентированного образца (см. рис. 41) и сопоставления наблюдаемых интенсивностей с рассчитанными для структур антофиллита и куммингтонита. Дифрактограмма исследуемой фазы заметно отличается от дифрактограммы фторрихтера значением межплоскостных расстояний сильных отражений с индексами 110 и 310 (соответственно 0,847 и 0,315 нм), а от антофиллита — наличием достаточно сильных отражений с  $d$  (113)=0,384 и  $d$  (221)=0,297 нм.

Таблица 34

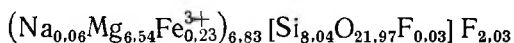
Экспериментальные  $d_3$  и расчетные  $d_p$  значения межплоскостных расстояний и интенсивностей  $I_3$  отражений волокнистой фазы\*

$hkl$	$d_p$ , нм	$d_3$ , нм	$I_3$	$hkl$	$d_p$ , нм	$d_3$ , нм	$I_3$
020	0,8990	0,8988	19	221	0,2968	0,2970	16
110	0,8281	0,8268	50	151	0,2721	0,2741	22
040	0,4495	0,4480	20	061	0,2592	0,2588	10
220	0,4139	0,4137	25	202	0,2492	0,2494	12
201	0,3895	0,3863	18	351	0,2283	0,2279	6
131	0,3831	0,3840	20	080	0,2248	0,2243	8
131	0,3415	0,3410	16	132	0,2197	0,2171	10
041	0,3390	0,3398	8	081	0,2061	0,2069	3
240	0,2238	0,2229	35	222	0,2022	0,2020	3
310	0,3063	0,3054	100				

\* Химический состав волокнистой фазы (%):  $\text{SiO}_2$  61,30;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  2,31;  $\text{MgO}$  33,46;  $\text{Na}_2\text{O}$  0,24;  $\text{F}_{4,90}$   $\text{O} = \text{F}_2$  2,06.

С другой стороны, отражения с равными 0,367 и 0,284 нм, характерные для орторомбического антофиллита, отсутствуют на дифракционной картине исследуемого соединения. Мономинеральность синтезируемого фторкупферита подтверждается тем, что удалось проиндентифицировать все линии дифрактограммы с параметрами элементарной ячейки (нм):  $c=0,527$ ;  $b=1,798$ ;  $a=0,9512$ ;  $\beta=102^\circ 12'$  (табл. 34).

Доказательством того что катионы  $\text{Na}^+$ , несмотря на их присутствие в исходной шихте, практически не входят в структуру синтезируемой фазы, служат результаты химического анализа. Рассчитанная на их основе структурная формула



близка к идеальной, хотя отличается от нее небольшим дефицитом катионов за счет присутствия  $\text{Fe}^{3+}$ .

Принадлежность исследуемой фазы к фторкупфериту, т. е. моноклинной разновидности амфибола с пространственной группой  $C 2/m$ , подтверждается также результатами изучения методом микродифракции электронов. Данные этого метода в сочетании с электронно-микроскопическим изображением объекта позволяют не только диагностировать, но и устанавливать морфологические особенности микромонокристаллов, а также изучать механизм минералообразования. Вместе с тем изучение волокнистых амфиболов методом микродифракции сопряжено с рядом трудностей, для преодоления которых следует иметь в виду следующее обстоятельство. Микромонокристаллы волокнистых соединений вытянуты параллельно  $[001]$  и, следовательно, для них невозможно без использования ультратонких срезов получать сечения обратной решетки с индексами узлов  $hkl$ .

Из дифрактограммы ориентированного препарата следует, что наиболее развитые грани волокнистых кристаллов должны иметь индексы (110) и (100). Естественно, что на подложке объекта кристаллы будут лежать именно этими гранями. Однако направлению первичного пучка, перпендикулярного плоскостям (110) и (100), точно не соответствуют рациональные сечения обратной решетки, проходящие через начало координат. Пусть, например, кристаллы лежат на подложке плоскостью (100). В этих условиях первичный пучок будет совпадать с осью  $x^*$  обратной решетки. Для параметров обратной решетки анализируемого амфибола справедливо, что  $2,615 c^* \cos \beta = a^*$  или  $13 c^* \cos \beta = 5a^*$ , следовательно, вектор  $x^*$  перпендикулярен к вектору  $[50\bar{1}3]^*$ . Ясно, что плоскость сечения обратной решетки, включающая векторы  $[010]$  и  $[50\bar{1}3]^*$ , будет отображаться на электронограмме в основном только рефлексами  $0k0$ . Таким образом, для получения рациональных плоскостей обратной решетки моноклинных амфиболов необходимо в электронном микроскопе иметь гониометрическое устройство, позволяющее изменять ориентировку кристаллов относительно первичного пучка.

Трудности в интерпретации точечных электронограмм возникают также из-за широко распространенного в структурах моноклинных амфиболов двойникования в плоскости (100). Наложение дифракционных картин от двух индивидов двойника не только симулирует изменение симметрии объекта, но и служит причиной появления «запрещенных» рефлексов, обусловленных эффектами вторичной дифракции.

Наконец, следует учитывать, что синтезированные кристаллы могут отличаться либо формой элементарных ячеек (моноклинной или орторомбической), либо пространственной симметрией при одной и той же их геометрии ( $C 2/m$  или  $P 2_1/m$ ,  $Pnma$  или  $Pnmn$ ).

Полученная на электронном микроскопе JEM-7 с применением гониометрического устройства точечная электронограмма (рис. 42, а) содержит рефлексы  $hkh$ , которые распределены в соответствии с пространственной группой  $C 2/m$  по центрированному мотиву. Оси прямоугольной сетки точечных рефлексов совпадают с осью  $y^*$  и вектором  $[\bar{1}01]^*$ . Точечная электронограмма на рис. 42, б характеризуется таким же распределением сильных рефлексов, что и приведенная выше, но кроме того, на ней присутствуют слабые отражения, запрещенные пространственной группой  $C 2/m$ .

Аналогичные картины описаны И. Л. Хитчисаном для природных и В. А. Дрицем для искусственных волокнистых амфиболов. Появление подобных дифракционных эффектов обусловлено двойникованием, при котором два индивида имеют общее направление осей  $B$  и  $C$ , а их оси  $A$  связаны плоскостью зеркального отражения. После соответствующего изменения ориентировки кристалла за счет его поворота вокруг оси  $B$  возникает дифрак-



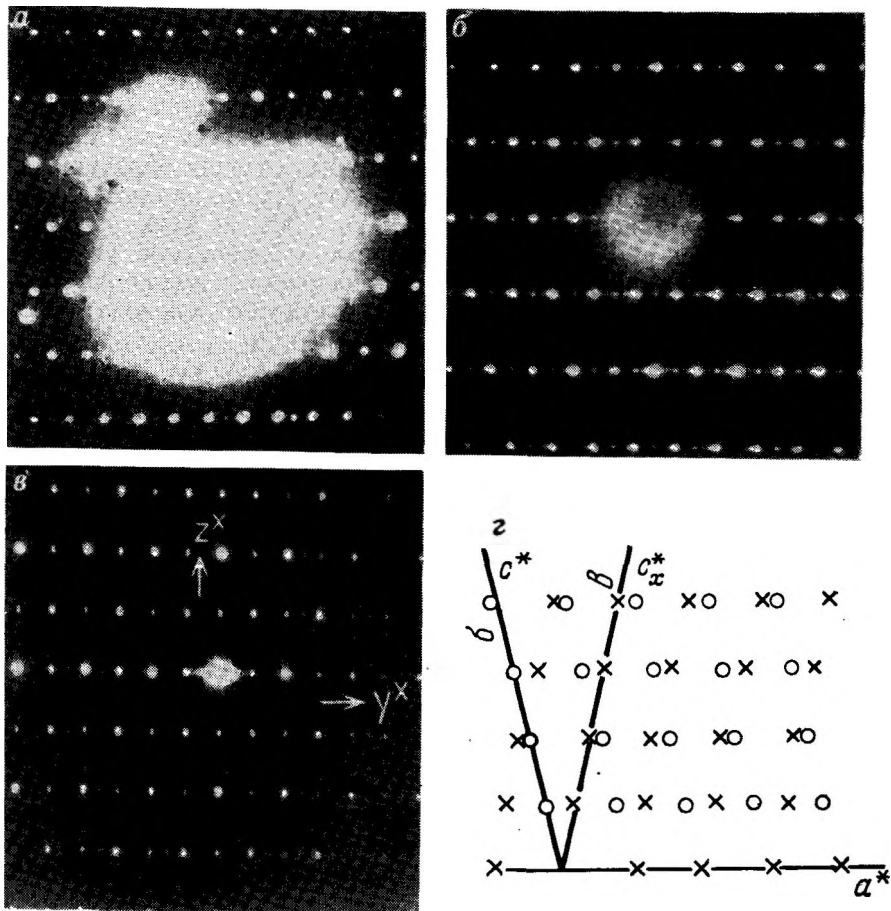


Рис. 42. Точечные электронограммы и проекция плоскости  $(010)^*$  обратной решетки двойника фторкупферита:

$a$  — точечная электронограмма с рефлексами  $h\bar{k}l$ ;  $b$  — точечная электронограмма с сильными  $h\bar{k}l$  и слабыми  $0kl$  рефлексами;  $v$  — точечная электронограмма с сильными  $0kl$  и слабыми  $h\bar{k}l$  рефлексами;  $z$  —  $B$  и  $B$  сечения сферой Эвальда решетки двойника, соответствующие электронограммам  $b$  и  $v$

ционная картина, на которой по сравнению с электронограммой рис. 42,  $b$  на нечетных слоевых линиях «сильные» отражения становятся слабыми, и наоборот (рис. 42,  $v$ ). Если в случае электронограммы на рис. 42,  $b$  сильные рефлексы характеризуются индексами  $h\bar{k}h$ , а слабые —  $0kl$  (см. также рис. 42,  $z$ ), то на электронограмме рис. 42,  $v$  сильные рефлексы имеют индексы  $0kl$ , а слабые  $h\bar{k}h$ .

Более наглядно эффект двойникования виден на электронограмме рис. 43, где присутствуют две «моноклинных» сетки реф-

Рис. 43. Точечная электронограмма, отображающая рефлексы двойника фторкупферита

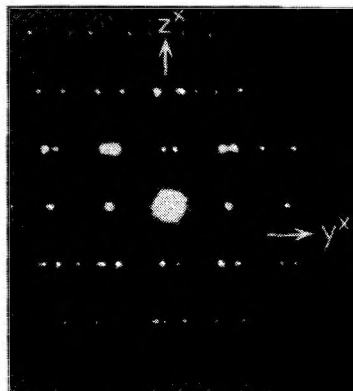
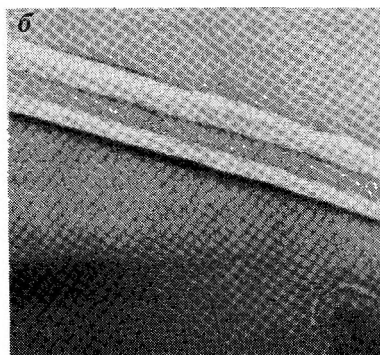
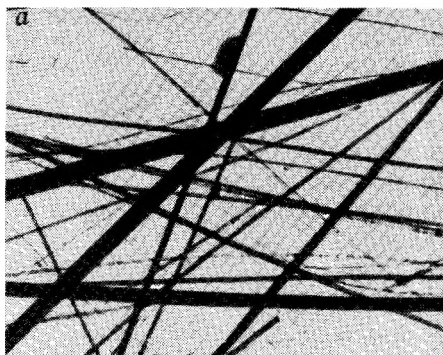


Рис. 44. Электроинно-микроскопическое изображение фторкупферита: а — суспензия, ув. 13000; б — платино-угольная реплика, ув. 25000



лексов. По расстоянию между рефлексами  $hk0$  на нулевой слоевой линии нетрудно определить их индексы:  $n$ ,  $3n0$  (130, 260 и т. д.). Рефлексы сеток на других слоевых линиях имеют индексы  $n3nl$ ;  $n = 1, 3n + 1, l$ . Угол между векторами  $[130]^*$  и  $[001]^*$  равен  $96^\circ$  в соответствии с данными рис. 43.

Отличительная морфологическая особенность кристаллов исследуемой фазы состоит в том, что они значительно тоньше и длиннее волокон фторрихтеритов, синтезированных в идентичных термодинамических условиях. На рис. 44, а представлен общий вид микромонокристаллов фторкупферита. С помощью метода платиноугольных реплик удалось отчетливо наблюдать грани этих лентовидных кристаллов (рис. 44, б). Индексы граней легко установить, если в соответствии с данными рентгеновского анализа принять, что наиболее развиты грани (110) и (100). С помощью метода микродифракции удалось установить, что амфиболовые кристаллы волокнистой «щетки», синтезированной при  $900\text{--}950^\circ\text{C}$ , имеют моноклинную ячейку с пространственной группой  $P 2_1/m$ .

В соответствии с наличием в структуре винтовой оси на точечной электронограмме с рефлексами  $0kl$  «погасания» наблюда-

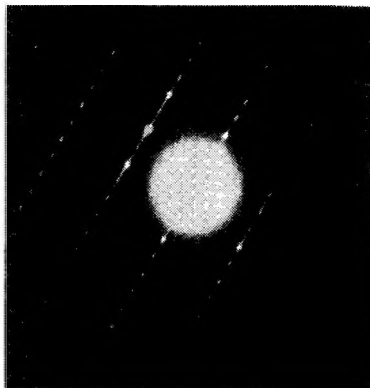


Рис. 45. Электронограмма фторкупферита в плоскости (021)\* обратной решетки

ются только среди отражений для индекса  $2n+1$ . Моноклинная форма ячейки с углом  $\beta=102^\circ$  хорошо видна на электронограмме (рис. 45), изображающей плоскость (021)\* обратной решетки. В соответствии с пространственной группой  $P 2_1/m$  на нулевой слоевой линии содержатся отражения  $h 00$ , на второй —  $h 12$ , на четвертой —  $h 24$  с четными и нечетными значениями  $h$ . Рефлексы на электронограмме сильно вытянуты вдоль  $a^*$ , что, очевидно, обусловлено очень малыми в этом направлении размерами пластинок когерентного рассеяния. Одна из возможных причин этого связана с дефектами упаковки за счет двойникового в плоскости (100).

В проекции клиноамфиболовой структуры на плоскость  $ac$  легко можно выделить ламелли шириной 0,47 нм, ограниченные плоскостями (100) или (200), проходящими через центры катионов. Если два дефекта упаковки, связанные с двойникованием, встречаются в двух последовательных плоскостях (200), то возникает прослойка протоамфибола. Две части кристалла, отделенные такой пластиной, будут некогерентными, так как разделены расстоянием  $a \sin \beta$ , нормальным к (001), а не вектором  $\bar{a}$ . Если аналогичное двойникование происходит в плоскостях (100), то образуется антофиллитовая пластинка с аналогичным нарушением когерентности частей кристалла, которые она соединяет. Механизм образования подобных дефектов упаковки подробно рассмотрен И. Л. Хитчисаном.

Рассмотрим фазовый состав основной массы монолита, полученной при разных температурах. При  $800^\circ\text{C}$  синтезируется практически мономинеральный смектит. Своеобразие этой фазы в том, что в исходном состоянии в ее структуре нет молекул воды, которые проникают в межслоевое пространство после интенсивного вымачивания образца. Дифрактограмма ориентированного препарата содержит целочисленную серию сильных базальных отражений с  $d(001)=0,960$  нм (если не применять других обработок, то эту фазу можно ошибочно принять за тальк). После насыщения образца этиленгликолем происходит однородное разбухание всех слоев, сопровождающееся появлением на дифрактограмме базальных отражений  $00l$  с  $d(001)=1,69$  нм.

Просмотр препарата в электронном микроскопе выявил наличие единичных тонковолокнистых кристаллов амфибола. Содержание фторкупферита модификации  $P 2_1/m$  увеличивается при температуре синтеза  $900\text{—}950^\circ\text{C}$ , однако в соизмеримых количествах присутствует кристобалит, форстерит, пироксены.

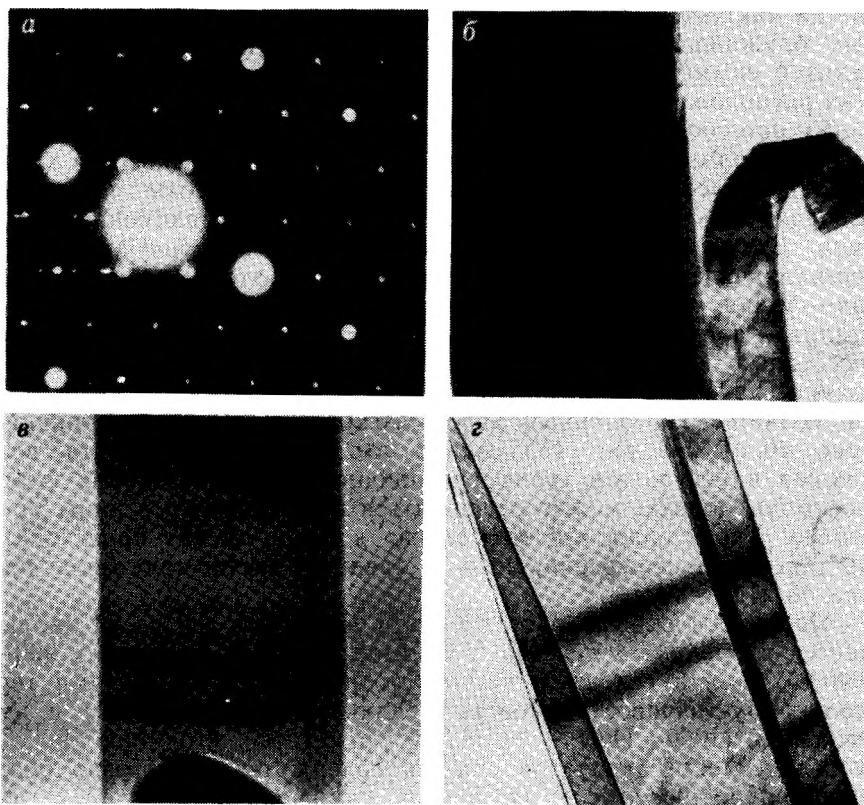


Рис. 46. Фторсметкит и его трансформационное преобразование:

*а* — точечная электронограмма с рефлексами  $hko$  фторсметкита и рефлексами  $0kl$  амфибола; *б* — отщепившаяся лента фторкупферита, ув. 25000; *в* — фрагмент кристалла, состоящего из фторсметкита и фторкупферита, ув. 18 000; *г* — «закладка» волокна в средней части кристалла слоистого силиката, ув. 9000

Фторсметкита — очень мало. В интервале температур 1000—1100 °C в продуктах синтеза содержится более 70 % волокнистой фазы, представленной моноклинным амфиболом и клиноэнстатитом. Кроме того, в образцах присутствуют кристобалит и форстерит.

Сочетание методов дифракционного контраста и микродифракции электронов позволило получить некоторые новые данные о механизме формирования фторамфиболов, и в частности показать, что эта фаза может образовываться не только в процессе реакций кристаллизации из расплава и газовой среды, но и в результате трансформационных преобразований слоистого силиката. На рис. 46, *а* представлена точечная электронограмма, которая содержит две наложенные дифракционные картины. Одна из них представлена гексагональной сеткой сильных рефлексов и относится к слоистому силикату — фторсметкиту. Кристалл

слегка наклонен относительно оси, соединяющей два самых сильных ближайших рефлекса, что обусловило нарушение гексагональной симметрии в распределении интенсивностей рефлексов и в их расположении.

Вторая, более слабая система рефлексов располагается слоевыми линиями с периодами в 1,8 и 0,53 нм, т. е. относится к амфиболовой составляющей. Сбоку электронограммы помещено изображение объекта, с которого получена дифракционная картина. В режиме дифракционного контраста хорошо видно две составляющие, одна из которых относится к фторсметиту, а другая — узкая тонкая полоска, расположенная на краю кристалла, — представлена амфиболом. Наличие двух фаз в пределах одного кристалла можно видеть также на рис. 46, б—г. На границе двух фаз в случае тонкого и слегка изогнутого кристалла наблюдается характерный излом изгибных контуров экстинкции (рис. 46, в). На рис. 46, б видно, что амфиболовая лента, возникшая в результате трансформационного преобразования фтормонтмориллонита, может отщепляться от основной матрицы кристалла. Характерно, что «закладка» волокон может происходить не только по периферии, но и в средней части кристалла (см. рис. 46, г).

Наличие в одном кристалле двух фаз наиболее часто наблюдается в продуктах синтеза, полученных при температурах 900—950 °С, т. е. в условиях, промежуточных между областями термальной устойчивости слоистых силикатов (800—850 °С) и амфиболов (1000—1100 °). Следует отметить, что при 900 °С в общей массе продуктов синтеза содержится достаточно большое количество отдельных прозрачных волокон длиной свыше 10 мкм и шириной от 50 до 800 нм.

### **Физико-механические свойства природных и синтетических асбестов**

Литературные данные о физико-механических свойствах амфиболовых асбестов ограничены. В то же время в связи с использованием асбестов в качестве упрочняющих, армирующих наполнителей в различных композиционных материалах сведения об их прочностных характеристиках имеют важное практическое значение. Не меньший интерес представляют данные о физико-механических свойствах этих минералов и для сравнения со свойствами нитевидных кристаллов, которые по морфологическим особенностям близки к асбестам. Анализ результатов исследований, выполненных за последние годы, показал, что нитевидные кристаллы обладают прочностью, приближающейся к теоретической. Это обусловлено высоким совершенством их структуры и минимальным количеством поверхностных дефектов. Поэтому изучение физико-механических свойств нитевидных кристаллов амфиболов, исследование взаимосвязи между их структурой, условиями образования и прочностными характеристиками могут

Таблица 35

## Физико-механические свойства природных асбестов

Размеры образцов		Крокидо-лит	Амозит	Тремо-лит	Антофил-лит	Актино-лит	Хризоти-л
длина, мм	диаметр, мкм						
Предельная прочность на растяжение, ГПа							
0,3	114—7	2,79	1,55	—	—	—	4,48
3,0	114—7	2,04	1,63	0,31	—	—	3,06
5,0	114—7	1,68	1,71	—	—	—	—
0,6	114—7	—	—	—	1,35	1,89	—
0,5	110—20	6,09	2,01	—	—	—	2,20
1,0	100—20	5,70	1,70	—	—	—	3,29
3,5	100—20	5,18	1,48	—	—	—	4,17
4,0	20—10	3,50	2,50	0,50	0,50	0,50	3,10
Модуль Юнга, ГПа							
3	114—7	16,9	17,1	15,2	15,4	14,6	16,0
3,5	100—20	18,9	16,5	—	—	—	16,2
4,0	20—10	19,0	16,5	—	—	—	16,5

дать ценную информацию для теории прочности твердых тел и для создания высокопрочных силикатных материалов.

Результаты исследований, проведенных разными авторами, свидетельствуют о том, что значения прочности асбестов даже одного и того же состава изменяются в широких пределах. Еще большие несоответствия наблюдаются при сопоставлении данных, полученных разными исследователями. М. С. Бадоллет, например, так оценивает прочность на растяжение асбестов: амозит 110—650 МПа, крокидолит 70—2100 МПа, тремолит и актинолит — менее 50 МПа. По данным Р. Зуковски и К. Газе, максимальная прочность на растяжение крокидолита составляет 6,15 ГПа, А. А. Годсон оценивает ее в 3,5 ГПа. И. Авестон приводит значение прочности на растяжение этого асбеста 2,7 ГПа, а прочности на сдвиг 176 ГПа. Величина модуля Юнга асбестов лежит в пределах 14—19 ГПа, т. е. определения разных авторов находятся в удовлетворительном соответствии (табл. 35).

Все исследователи отмечают большой разброс прочностных характеристик при выполнении определений даже на одних и тех же образцах в идентичных условиях. Р. Зуковски и К. Газе показали, что наименьшие значения коэффициентов вариации наблюдаются при испытании волокон асбеста, диаметр которых не превышает 10—20 мкм. На основании исследования волокон крокидолита, длина которых варьирует от 2 до 35 мм, эти авторы пришли к выводу о том, что максимальные значения прочности на растяжение отвечают образцам минимальной длины. Такая закономерность подтверждается и данными И. Авестона; при уменьшении длины волокон крокидолита с 50 до 3 мм прочность увеличивается на 40 %. Результаты испытания волокон асбестов диаметром от 7 до 117 мкм, по мнению этого автора, свидетель-

Таблица 36

**Механические свойства синтетических волокнистых фторамфиболов, природных асбестов и некоторых нитевидных кристаллов**

Материал	Наибольшая прочность на растяжение, ГПа	Диаметр испытанного волокна, мкм	Модуль Юнга, ГПа
Магнезиофторрихтерит	1,87	4,4	—
	8,0	1,0	80
Мп-фторрихтерит	8,2	0,8	—
Со-фторрихтерит	6,2	0,8	—
Ni-фторрихтерит	5,5	1,0	—
Zn <sub>1,0</sub> -фторрихтерит	6,4	1,5	—
Cd <sub>0,5</sub> -фторрихтерит	5,2	0,9	—
Магнезиофторарфведсонит	8,0	0,5	60
Na-Cr-Mg-фторамфибол	8,5	1,0	80
	3,18	5,2	—
Li-Mg-фторамфибол	7,8	0,8	—
Крокидолит-асбест	4,2	0,8	—
Хризотил-асбест	4,0	0,8	—
Нитевидные кристаллы железа	13,4	1,5	—
кремния	6,9	1,0	—
Базальтовое волокно	2,6	10,0	96,68
Алюмоборосиликатное стекло-волокно	300	10,0	—

ствуют о существовании линейной зависимости между прочностью на растяжение и диаметром образца.

Из данных табл. 36 видно, что волокнистые фторамфиболы по прочности сопоставимы с нитевидными кристаллами. В то же время наблюдаются значительный разброс значений прочности от образца к образцу и резкая зависимость прочности от диаметра.

Результаты определения прочности волокон синтетических фторамфиболов и природного крокидолита после нагревания в вакууме до 600 °С в течение 3 ч свидетельствуют о том, что исходная прочность волокон фторамфиболов сохраняется до температуры 500—550 °С; для крокидолит-асбеста уменьшение прочности отмечается уже при 300 °С, и к температуре 500 °С их сопротивление разрыву снижается на 70 %. Химические анализы, кристаллооптические и рентгеновские исследования не фиксируют каких-либо изменений в магнезиофторрихтерите при этих температурах. Возможно, что снижение прочности синтетических фторамфиболов связано с текстурными изменениями, природа которых пока еще неизвестна.

Проведенное исследование свидетельствует о том, что синтетические волокнистые фторамфиболы по прочности на растяжение превосходят природные асбесты и способны сохранять свои прочностные характеристики при нагревании до более высоких температур.

## Химическая устойчивость

Химические свойства амфиболовых асбестов еще недостаточно изучены. Однако использование асбестов в различных областях химической промышленности приводит к необходимости изучения их поведения в различных агрессивных средах. Волокнистые амфиболы обладают высокой стойкостью при воздействии на них щелочей и кислот и являются технически ценным видом минерального сырья для химической промышленности. Кислотостойкость и щелочестойкость асбестов определяются потерями массы после обработки их соответственно растворами кислот и щелочей. В промышленности химическая устойчивость асбеста оценивается путем определения потерь массы после кипячения в течение 4 ч в концентрированной HCl или 25 %-ном растворе KOH. Поскольку эта методика ненадежна, литературные данные по оценке химической устойчивости амфиболов разноречивы и трудно сопоставимы.

Из природных амфиболовых асбестов наиболее стойким является антофиллит-асбест, менее стойким — актинолит-асбест, группа щелочных амфиболов занимает промежуточное положение [28].

Химическая устойчивость природных амфиболовых асбестов зависит не только от состава амфиболов, но и от реакционной среды (табл. 37). При обработке в уксусной кислоте и растворах щелочи потери массы незначительны у всех асбестов (за исключением актинолита). Самым устойчивым амфиболом по отношению к любым агрессивным средам является антофиллит.

Результаты исследования химической устойчивости антофиллита в HCl различной концентрации показывают, что потеря массы мало зависит от температуры и концентрации кислоты (табл. 38). Растворение асбеста проходит более активно в первый период обработки, в последующие же периоды потеря массы значительно сокращается.

Таблица 37

Потери массы природных амфиболовых асбестов (в %) после обработки 25 %-ными растворами кислот и щелочей

Асбест	HCl	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH	HCl	CH <sub>3</sub> COOH	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	NaOH
	Кипячение в течение 2 ч					Обработка при 26° С в течение 528 ч				
Антофиллит	2,66	0,60	3,16	2,73	1,22	2,13	1,04	3,29	2,90	1,77
Тремолит	4,77	1,99	4,99	4,58	1,80	4,22	1,41	4,89	4,74	1,65
Крокидолит	4,38	0,91	4,37	3,69	1,35	3,14	1,02	3,91	3,48	1,20
Амозит	12,84	2,63	11,67	11,35	6,97	12,00	3,08	11,83	11,71	6,82
Актинолит	20,31	12,28	20,19	20,38	9,25	22,55	12,14	20,10	20,60	9,43



Таблица 38

Потери массы (в %) природного антофиллит-асбеста после 12-часовой обработки в HCl

Число последовательных обработок	Концентрация HCl, %								
	37	20	10	37	20	10	37	20	10
	80° C			50° C			30° C		
1	2,15	2,29	2,32	2,14	2,08	2,02	1,95	1,90	1,75
2	0,78	0,43	0,15	0,49	0,39	0,28	0,38	0,44	0,18
3	0,29	0,35	0,28	0,23	0,24	0,44	0,25	0,15	0,05
4	0,14	0,18	0,18	0,12	0,07	0,18	0,08	0,11	0,08
5	0,16	0,09	0,12	0,10	0,11	0,10	0,15	0,07	0,10

Таблица 39

Химический состав (в %) фильтратов, полученных после обработки природных амфиболовых асбестов 10 %-ным раствором HCl

Асбест	t, °C	Потери массы, %	Компоненты					
			SiO <sub>2</sub>	MgO	FeO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO
Антофиллит	20	0,50	0,08	0,30	—	0,10	—	—
	80	1,49	0,01	0,90	0,32	—	0,20	—
Тремолит	80	1,37	0,02	0,74	—	0,14	0,15	0,30
Тремолит — актинолит	80	1,45	0,07	0,81	—	0,09	—	0,31
Актинолит	80	1,57	0,03	0,67	0,29	—	0,18	0,36
Режикит	20	0,88	0,01	0,75	—	0,02	—	0,01

Анализ фильтратов природных асбестов, обработанных горячей и холодной соляной кислотой в течение 4 ч, показал, что наиболее интенсивно в раствор переходит магний. Его содержание в фильтрате несравненно больше, чем железа и кальция. В амфиболовых асбестах различных составов количество кремнезема, переходящего в раствор, ничтожно мало, в противоположность глинозему, экстракция которого проходит довольно интенсивно. По-видимому, при воздействии агрессивных растворов амфибол не растворяется, а происходит экстракция катионов (табл. 39).

Состав природных асбестов определяет его химическую устойчивость. Кислотостойкость антофиллит-асбеста в 1,5—2 раза выше по сравнению с таковой капского крокидолит-асбеста. Причина этого явления заключается, по-видимому, в кристаллохимических особенностях данных видов асбеста.

Анализ фильтратов, полученных после обработки этих асбестов соляной кислотой, показал, что экстракция железа в степени окисления 2 в крокидолите проходит более интенсивно, чем в антофиллите.

Таблица 40

Экстракция (в %) катионов из природных амфиболовых асбестов при обработке 4 М HCl [28]

Асбест	Катион	τ, ч		Асбест	Катион	τ, ч	
		0,5	8			0,5	8
Антофиллит	Mg <sup>2+</sup>	0,46	0,46	Крокидолит	Na <sup>+</sup>	Следы	Следы
	Fe <sup>2+</sup>	0,15	0,18		Fe <sup>3+</sup>	0,32	0,55
Тремолит	Ca <sup>2+</sup>	0,38	0,38		Fe <sup>2+</sup>	0,33	0,58
	Mg <sup>2+</sup>	0,02	0,41	Амозит	Fe <sup>2+</sup>	1,48	2,81
Актинолит	Ca <sup>2+</sup>	0,25	0,40		Mg <sup>2+</sup>	0,38	1,00
	Fe <sup>2+</sup>	0,55	0,92				
	Mg <sup>2+</sup>	0,20	0,32				

Изучение кислотостойкости природных амфиболовых асбестов (антофиллита, тремолита, крокидолита, амозита) показало различную степень устойчивости асбестов в зависимости от состава амфибола, от природы кислоты и ее концентрации, от времени обработки. Фтористоводородная кислота полностью растворяет все амфиболовые асбесты. Серная и азотная кислоты при концентрациях  $\leq 0,5$ —1 М оказывают одинаковое воздействие на амозит и крокидолит,  $\leq 1$ —2 М фосфорная и  $\leq 4$ —5 М соляная кислоты разрушают эти асбесты в большей степени, чем 1 М.

Исследование химического состава фильтратов после обработки амфиболовых асбестов соляной кислотой дает представление об экстракции катионов (табл. 40).

Возможны два варианта (механизма) разложения амфибола сильными кислотами: 1) катионы, расположенные между кремнекислородными цепями, могут непрерывно экстрагироваться из ячейки; 2) вся ячейка может распадаться на катионы и гидратированный кремнезем, который покрывает неразрушенные волокна и затрудняет проникновение кислоты к свежей поверхности. Экспериментальные данные показывают, что все катионы из амфибола последовательно экстрагируются (табл. 41). Так, из антофиллита магний экстрагируется сразу, а скорость удаления железа незначительно увеличивается во времени. Некоторое число ионов кальция удаляется из тремолита на ранних стадиях, а ионы магния экстрагируются на более поздних стадиях обработки. Это свидетельствует о селективной экстракции катионов из амфиболов при обработке их сильной кислотой, что, по-видимому, связано с расположением катионов в структуре и их природой.

Хризотил-асбесты — наиболее устойчивые минералы по отношению к щелочам, но легко растворяются в кислотах.

Амфиболовые асбесты адсорбируют влаги почти в 2 раза меньше, чем хризотилые (3,8 %). Максимальная адсорбция паров воды хризотилом составляет 2,68—5 %. Амфиболовые ас-

Таблица 41

Потери массы (в %) синтетических фторамфиболовых асбестов после кипячения в HCl или КОН в течение 4 ч

Фторамфибол	HCl (d, 1,19 г/см <sup>3</sup> )		25%-ный КОН	
	I*	II**	I*	II**
Ni-фторрихтерит	9,1	37,2	0,7	—
Со-фторрихтерит	8,8	44,0	1,1	6,0
Fe-фторрихтерит	—	23,3	—	2,2
Магнезиоторарфведсонит	8,4	3,1	1,5	5,0
Na-Cr-Mg-фторамфибол	11,8	—	5,7	—
Li-фторамфибол	33,5	34,7	3,8	0,1

\* Волокна и иглы из щетки (длина ~ 1 мм, толщина 2—25 мкм).

\*\* Волокна из основной массы (длина ~ 0,5 мм, толщина 0,1—2 мкм).

бесты адсорбируют основания, эта величина растет с увеличением концентрации раствора, щелочи адсорбируются значительно хуже. Хризотил адсорбирует гидроксиды щелочных и щелочно-земельных металлов, адсорбция возрастает с уменьшением длины волокна и зависит от продолжительности сорбции и концентрации раствора гидроксида по следующему ряду:  $\text{Ca}(\text{OH})_2 > \text{Ba}(\text{OH})_2 > \text{NaOH} > \text{KOH}$ .

По данным химической устойчивости природных амфиболовых асбестов, основными катионами изученных амфиболов являются магний, железо, кальций и натрий. Изучение поведения в агрессивных средах синтетических амфиболовых асбестов с различными изоморфными замещениями элементов в катионной и в анионной частях может дать более полную информацию зависимости химической устойчивости от состава амфибола. Поэтому авторы [28] исследовали химическую устойчивость синтетических амфиболов с различными катионами в положении X ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ), Y ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ), а также различным составом анионной части ( $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Ge}^{4+}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ).

Химическая устойчивость асбестов зависит от величины удельной поверхности волокон, взаимодействующих с агрессивной средой (см. табл. 41). Особенно отчетливо это проявляется при определении химической устойчивости синтетических фторамфиболов различных составов. Кислотостойкость и щелочестойкость каждого амфибола изучались на двух образцах, отличающихся степенью дисперсности. Один образец, состоящий из игл, волокон или пучков волокон длиной более 1 мм и толщиной от 2 до 25 мкм, был получен из поверхностной «щетки» продукта синтеза. Второй образец представлял собой игольчато-волоконистую массу с длиной волокон не более 0,5 мм и толщиной 0,1—2 мкм, которая получалась путем отмучивания основной массы синтетического продукта.

Таблица 42

Потери массы (в %) синтетических амфиболовых асбестов после обработки в различных средах в течение 4 ч при 98 °С

Асбесты	HCl		H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>		HNO <sub>3</sub>		H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	
	1М	10М	0,5М	5М	10М	1М	3,3М	0,33М
Магнезиорихтерит	9,6	13,0	12,5	11,0	10,7	9,5	12,5	10,5
Mg-рихтерит	8,7	15,2	9,3	13,1	12,5	9,1	13,6	13,0
Рихтерит	14,3	10,8	15,4	21,0	14,5	8,4	15,4	22,0
Na-Co-амфибол	19,4	33,5	13,0	14,5	14,5	7,5	11,5	12,5
Na-Ni-амфибол	4,7	8,8	5,0	6,2	6,3	3,9	3,2	7,2
Магнезиофторрихтерит	8,6	6,2	4,6	7,0	—	—	3,6	3,8
Природный крокидолит*	8,0	23,5	6,5	3,0	7,1	8,0	9,5	12,5

Асбесты	CH <sub>3</sub> COOH		NaOH		KOH		Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	10М	1М	10М	5М	1М	5М	0,5М	2,5М
Магнезиорихтерит	4,0	2,5	5,0	4,7	3,0	3,5	4,0	3,0
Mg-рихтерит	3,6	1,8	1,5	2,3	1,5	1,3	4,5	4,7
Рихтерит	4,7	1,1	1,2	1,3	1,5	1,4	1,7	0,9
Na-Co-амфибол	5,5	3,5	3,5	5,1	5,0	12,0	2,5	4,5
Na-Ni-амфибол	1,1	1,0	5,0	3,4	1,9	2,2	1,1	4,4
Магнезиофторрихтерит	7,3	7,1	—	—	0,1	0,3	—	—
Природный крокидолит*	5,0	2,5	4,5	0,3	4,0	6,0	2,5	3,5

\* Толщина волокон 0,3 мкм, длина 30 мм.

При определении химической устойчивости большое значение имеет удельная поверхность волокон, поэтому образцы синтетических асбестов, подвергаемые воздействию агрессивных растворов, тщательно подготавливались. Для этого растворимые в воде примеси удаляли длительным неоднократным кипячением в воде, после чего волокна распушивали и отмывали, наиболее мелкие волокна отмучивали. Таким образом, для исследования химической устойчивости синтетических амфиболов использовались волокна толщиной 0,01—0,1 мкм и длиной до 0,5 мм. Толщина фторамфиболовых волокон, выделенных из поверхностей «щетки» продукта синтеза, составляла 1—20 мкм при длине 15—20 мм.

Исследователями установлено (табл. 42), что синтетические амфиболовые асбесты наиболее устойчивы к уксусной кислоте и щелочным растворам различной концентрации. В сильных кислотах наиболее устойчив Na-Ni-амфибол. Наблюдается значительная потеря массы у Na-Co-амфибола и природного крокидолита при обработке концентрированной соляной кислотой. Следовательно, химическая устойчивость амфиболовых асбестов зависит от состава амфибола и от химической природы агрессивной

Таблица 43

Потери массы (в %) амфиболовых асбестов при обработке их 10 М раствором HCl при 98 °С в течение 4 ч

Асбесты	SiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	MnO	CaO	CoO	NiO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Магнезиорихтерит	2,1	27,9	24,2	—	—	—	—	100
Mg-рихтерит	4,0	16,8	24,8	29,8	—	—	—	—
Рихтерит	3,5	14,2	16,6	—	12,8	—	—	—
Na-Co-амфибол	2,6	54,4	—	—	—	59,7	—	—
Na-Ni-амфибол	—	12,6	—	—	—	—	—	—
Крокидолит природный	1,6	36,5	75,0	—	—	—	—	42,6

среды. Химический анализ амфиболов, обработанных кислотами, показал, что экстрагируются в основном катионы.

Установлено (табл. 43), что при обработке амфиболовых волокон соляной кислотой кремнекислородный каркас почти не разрушается; небольшое количество SiO<sub>2</sub> (до 4 % от массового содержания SiO<sub>2</sub> в амфиболе), обнаруженное в фильтрате, могло быть следствием незначительного количества примесей гидросиликатов, от которых не удалось избавиться. Наблюдается явная экстракция катионов.

Наименее прочно в структуре амфибола связаны кобальт и железо. Более половины ионов кобальта экстрагируется из амфибола при обработке его соляной кислотой. В этом случае экстрагируется также больше половины ионов натрия. Наиболее устойчив Na-Ni-амфибол: менее четверти ионов Ni и небольшое число ионов натрия экстрагируются из этого амфибола. Кремнезем в фильтрате вообще не обнаружен. В амфиболах рихтеритового ряда экстрагируется до четверти катионов группы X и Y, из синтетических же рихтеритов переходят в раствор все катионы равномерно.

Исследованиями амфиболов, обработанных агрессивными растворами, показано, что после 4 ч кипячения в кислотах и щелочах различной концентрации волокна амфиболов не разрушаются. Однако электронно-микроскопическими исследованиями выявлено, что у волокон, обработанных сильными кислотами, наблюдаются некоторая размытость и шагренёв контуров кристаллов. Особенно отчетливо это видно на волокнах Na-Co-амфибола и природного крокидолита, которые имеют наибольшую потерю массы при обработке их 10 М раствором HCl. Волокна амфиболов, обработанные уксусной кислотой или щелочами разной концентрации, совершенно не изменяют своего вида.

С помощью рентгенографического анализа (метод порошковых, диаметр камеры 57,3 мм) волокон амфибола, обработанных различными растворами, не установлено заметных структурных изменений амфиболов; новых фаз на рентгенограммах не обнаружено.

Таблица 44

Удельная массовая абсорбция амфиболовыми асбестами (в моль/кг) паров воды после обработки кислотами и щелочью

Асбесты	До обработки	После обработки		
		10M HCl	1M CH <sub>3</sub> COOH	5M NaOH
Синтетический магнезиохризотил	1,92	2,01	1,90	1,01
Na-Со-амфибол	0,38	0,77	0,57	0,91
Природный крокидолит	0,53	2,59	1,91	0,51

Термограммы исходных и обработанных различными растворами волокон идентичны, однако амфиболы, обработанные сильными кислотами, имеют повышенное содержание воды.

Некоторые свойства амфиболовых асбестов после обработки их сильными кислотами изменяются. Поверхность волокнистого кристалла частично разрушается: по-видимому, появляются поры и пустоты, которые увеличивают удельную поверхность. Это подтверждается данными, приведенными в табл. 44.

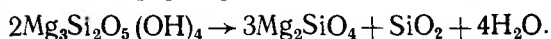
Экспериментальные данные по изучению химической устойчивости амфиболовых асбестов свидетельствуют о том, что амфиболы устойчивы к воздействию уксусной кислоты и щелочей различной концентрации. Устойчивость в сильных кислотах зависит от состава амфиболов и определяется главным образом природой катионов. Амфибол не растворяется в сильных кислотах (кроме плавиковой), а из него частично экстрагируются катионы. Следует отметить, что эти данные относятся к амфиболам (синтетическим и природным), имеющим в анионной части кремний.

### Термическая устойчивость

Устойчивость к воздействию высоких температур — одно из характерных свойств амфиболовых асбестов. В настоящее время вопрос о поведении амфиболов при нагревании изучен достаточно широко. Термоаналитические исследования как природных, так и искусственных амфиболов химического состава, проведенные в различных газовых средах и в вакууме, в статических и динамических условиях [28], позволили выявить влияние этих параметров на процесс выделения воды, последовательность термических превращений, их механизм и изучить продукты разложения. С привлечением современных методов исследования рассмотрены многие другие вопросы, касающиеся окисления железа, явлений упорядочения и структурных превращений при нагревании.

Дегидратация амфиболов происходит в два этапа: при 400—500 °С выделяется конституционно-цеолитная вода (~ 50 %) без разрушения кристаллической решетки; при 950—1100 °С — вторая часть конституционной воды с разрушением решетки, фа-

зовым изменением вещества и образованием пироксена и гематита. Обнаружено, что амфиболовые асбесты, подвергнутые нагреванию при 600—700 °С, сохраняют устойчивость к воздействию кислот; выдержка при более высоких температурах приводит к увеличению растворимости амфиболов в кислотах и к потере способности суспензироваться в воде. У хризотила при 600—700 °С происходит удаление структурной воды, а при 800—820 °С — образование форстерита:



Более высокая термическая устойчивость синтетических фторамфиболов проявляется не только в том, что они разлагаются при более высоких температурах, чем природные минералы. Скорость выделения фтора из решетки минерала в несколько раз ниже

Таблица 45

Термические свойства синтетических и природных амфиболов

Амфиболы	$t_p$ , °С	Продукты разложения	$t_{пл}$ , °С
С и н т е т и ч е с к и е			
Магнезиорихтерит	760—800	Форстерит, аморфная масса	1065
Рихтерит	810—860	То же	1065
Zn-рихтерит	710—740	Форстерит, аморфная масса	—
Мп-рихтерит	830—900	То же	1100
Магнезиоарфведсонит	760—820	—	1065
Родусит	920	—	960
Na-Co-амфибол	730—780	Ортосиликат, аморфная масса	1075
Na-Ni-амфибол	780—820	То же	1100
Na-Mg-германат	730	—	1050
Магнезиофторрихтерит	950—1000	Форстерит, гумитовые минералы, аморфная масса	1170—1190
Мп-фторрихтерит	990—1050	То же	1100—1160
Со-фторрихтерит	940—1000	Форстерит, аморфная масса	1050—1100
Ni-фторрихтерит	960—1000	То же	1070—1110
Си-фторрихтерит	910—970	»	1090—1125
Fe-фторрихтерит	840—910	»	1010—1040
Zn-фторрихтерит	930—980	»	1100—1130
Cd <sub>0,5</sub> -фторрихтерит	920—1000	Форстерит, гумитовые минералы, аморфная масса	1120—1190
Cd <sub>1,0</sub> -фторрихтерит	970—1030	То же	1170—1210
Магнезиофторарфведсонит	940—1000	Пироксен, гематит, аморфная масса	1060
Na-Cr-Mg-фторамфибол	1040—1070	То же	1160—1190
Li-Mg-фторамфибол	860—900	—	1090—1100
Na-Mg-германиевый фторамфибол	850—870	—	1050—1070
П р и р о д н ы е			
Режикит-асбест	840—910	Пироксен, гематит, аморфная масса	1010—1040
Крокидолит	800—930	То же	—

скорости выделения воды. Это обусловлено тем, что энергия разрыва химической связи катион—гидроксил значительно ниже, чем связи металл—фтор. Так, энергия разрыва связи  $\text{Mg—OH}$  составляет  $230 \pm 20$  кДж/моль, а связи  $\text{Mg—F}$ —до  $500 \pm 80$  кДж/моль.

Исследование поведения синтетических волокнистых фторамфиболов при нагревании показало, что изменение их под действием температуры происходит по той же схеме, что и природных амфиболов. Сначала при определенной температуре выделяется фтор, в результате чего структура минерала разрушается. Дальнейшее нагревание приводит к плавлению продуктов разложения амфибола. В то же время синтетические фторамфиболы обладают более высокой термической устойчивостью по сравнению с природными асбестами близкого состава. Температуры разложения  $t_p$  синтетических фторамфиболов на  $100\text{—}150^\circ\text{C}$  выше температуры дегидратации природных амфиболов (табл. 45). Особенно наглядно это проявляется при сопоставлении термических данных режикит-асбеста, магнезиоарфведсонита и магнезиофторарфведсонита, тождественных по химическому составу.

### Глава 3

#### СИНТЕЗ МУЛЛИТА

Развитие современной техники требует создания конструкционных материалов с более высокой прочностью, с улучшенными характеристиками в широком интервале температур. В последнее время много внимания уделяется разработке композиционных материалов, которые состоят из металлических или полимерных матриц с равномерно распределенными в них непрерывными или дискретными волокнами и нитевидными кристаллами. Волокнистые упрочнители позволяют создавать композиционные материалы с заданным сочетанием свойств. Регулируя в них объемное содержание компонентов, можно получать материалы с требуемыми характеристиками — прочностными, магнитными, диэлектрическими и другими специальными свойствами.

Упрочнение различных матриц нитевидными кристаллами может привести к созданию композитов внушительной прочности. Механические свойства армированных монокристалльными волокнами композитов зависят от многих факторов, но главную роль играют механические свойства самих армирующих волокон. В действительности движущей силой всех современных исследований в области армированных монокристалльными волокнами материалов является то, что нитевидные кристаллы представляют собой наиболее прочную форму из всех ставших известными разновидностей твердого тела. Технология изготовления композиций, упрочненных волокнами, весьма сложна и сопряжена с решением ряда новых задач в области материаловедения.



Волокна для высокопрочных композиций должны: 1) сохранять значительную часть своей прочности в ходе технологического процесса, 2) хорошо связываться с матрицей, 3) быть равномерно распределены по всему объему матрицы и при этом не соприкасаться друг с другом, 4) оставаться химически совместимыми с матрицей при повышенных температурах, 5) быть определенно ориентированными по направлению к приложенной нагрузке.

Матрица должна иметь меньший модуль упругости, чем волокна, а при решении вопроса о совместимости различных волокон и матриц (помимо указанных условий) необходимо учитывать их различное тепловое расширение. Последнее особенно важно при получении армированных керамических матриц.

Основная причина неудач при попытках добиться повышенной прочности керамических материалов путем армирования их нитевидными кристаллами металлов заключается в том, что керамические материалы обладают малой прочностью при растяжении и высоким модулем упругости. При напряжении разрушения удлинение керамической матрицы недостаточно, чтобы передать значительную часть нагрузки армирующим элементам. Если керамика расширяется при нагревании сильнее армирующего материала, то прочность композиции не увеличится по сравнению с прочностью неармированной керамики. В такой композиции растягивающие напряжения в керамике при охлаждении возрастает. Это обычно приводит к образованию микротрещин.

В последнее время получены различные нитевидные кристаллы из оксидов металлов, тугоплавких соединений типа карбидов, боридов, нитридов. Нитевидные кристаллы из оксидов металлов имеют ряд преимуществ по сравнению с металлическими волокнами и волокнами типа карбидов, нитридов, боридов: высокую механическую прочность, высокую огнестойкость, химическую инертность, стабильные свойства при высоких температурах.

### Состав, свойства и применение

Весьма ценным и перспективным материалом для современной техники является алюмосиликат — муллит. Это единственное в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  соединение, устойчивое при высоких температурах.

Впервые муллит был обнаружен на острове Мулл в Шотландии. Он имеет цепочечную структуру и относится к дипирамидальному виду.

Структурная формула природного муллита —  $\text{Al}_4^{[\text{VI}]} \text{Al}_4^{[\text{IV}]} \text{O}_3 \cdot (\text{O}_{0,5}\text{OH}, \text{F}) \text{Si}_3 \text{AlO}_{16}$ . Показатели преломления муллита заметно изменяются с изменением его состава. Муллит  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  имеет следующие показатели преломления:  $n_g = 1,654$ ;  $n_m = 1,644$ ;  $n_p = 1,642$ ;  $n_g - n_p = 0,012$ . Увеличение содержания алюминия сопровождается некоторым уменьшением рассматриваемых пара-

метров. Для муллита  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ :  $n_g = 1,651$ ;  $n_p = 1,640$ . При наличии в твердом растворе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{TiO}_2$  показатель преломления возрастает. Классический природный муллит (с острова Мулл) с содержанием  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,50 % и  $\text{TiO}_2$  0,79 % имеет  $n_g = 1,668$ ;  $n_p = 1,651$ ;  $n_g - n_p = 0,017$ .

Муллит — ценная высокоогнеупорная и химически устойчивая минералогическая составляющая керамик, возникающая при обжиге огнеупоров из каолинов, глин, высокоглинеземистых изделий и фарфора.

Кристаллы муллита в керамике, получаемой из глины, обладают (как правило) игольчатым габитусом, а из технического глинозема и соединений кремния — короткопризматическим. Межплоскостные расстояния короткопризматического и игольчатого муллита весьма близки между собой, поэтому кристаллическую форму зародышей муллита рентгенофазовым анализом определить невозможно.

В работе [22] отмечается существование связи между внешней формой кристалла и его внутренним строением: связь между направлением роста и параметрами элементарной ячейки. Чем меньше параметрическое отношение  $c_0/a_0$ , тем более отчетлива тенденция кристаллов образовывать длиннопризматические (до игольчатых) формы и, наоборот, чем больше это соотношение, тем отчетливее проявляется склонность к образованию таблитчатых (до чешуйчатых) форм. При  $c_0/a_0 \approx 1$  габитус является изометрическим. Была выведена теоретическая зависимость габитуса кристаллов от размеров элементарной ячейки (см. рис. 38).

Муллит относится к ромбической кристаллической системе, габитус кристаллов призматический, игольчатый, волокнистый. Параметры кристаллической решетки следующие (нм):  $a_0$  — 0,7550;  $b_0$  — 0,7690;  $c_0$  — 0,2885; угол оптических осей  $45$ — $60^\circ$ ; спайность по (010), плотность нитевидного муллита  $3,10 \text{ г/см}^3$  [38]. Твердость муллита по шкале Мооса 6—7, температура плавления  $1830^\circ\text{C}$  [10], теплопроводность при  $1200^\circ\text{C}$  составляет  $26,8 \cdot 10^7 \text{ Вт/(м} \cdot ^\circ\text{C)}$ . Величина термического расширения муллита в интервале  $20$ — $1000^\circ\text{C}$   $0,0$ — $0,65\%$ , модуль упругости при  $20^\circ\text{C}$  —  $27,7 \cdot 10^8 \text{ Па}$  [9]. Термическая и химическая стойкость муллита удовлетворительна [10]. Модуль сдвига при  $25$ — $30^\circ\text{C}$  равен  $5,83 \text{ Па}$ , при  $1100^\circ\text{C}$  —  $2,74 \text{ Па}$ . Удельное сопротивление (в Ом·м) при  $20$ ,  $500$ ,  $850$  и  $1000^\circ\text{C}$  соответственно  $1 \cdot 10^{11}$ ;  $6 \cdot 10^4$ ;  $5 \cdot 10^3$ ;  $2 \cdot 10^2$ .

Высокие армирующие свойства позволяют использовать муллит при создании композиций с оптимальной прочностью. Муллитовые волокна можно компоновать со стеклом, фарфором, керамикой, пластиками, резиной. Введение незначительного (0,1—1 %) количества игл муллита в стекломассу служит стимулятором кристаллообразования в стекле (кристаллы образуются вокруг вискерсов). Такая псевдокристаллическая структура обладает лучшими механическими и термическими свойствами, чем стекло. При добавке 5—10 % муллита в керамический шликер

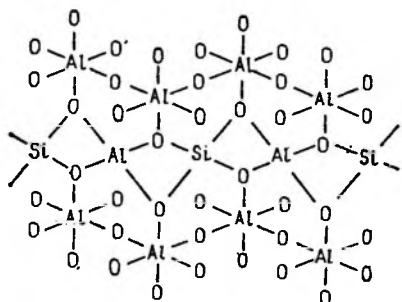


Рис. 47. Упрощенная модель структуры муллита ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ )

улучшаются прочностные характеристики керамики. Эпоксидные смолы, упрочненные волокнами муллита, образуют термостойкие и механически прочные материалы.

Введение муллита в жаропрочные и термически устойчивые цементы и бетоны увеличивает их механические свойства в 2—3 раза, при этом сохраняются жаропрочность и другие основные характеристики.

При введении в матрицу из корунда нитевидных кристаллов муллита получен термостойкий огнеупорный материал [9]. Его стойкость к термическим ударам превышает стойкость обычного корунда в 50—100 раз, при этом прочностные характеристики не ухудшаются. Получены огнеупорные материалы из нитридов алюминия, кремния, бора, армированные нитевидным муллитом. Они отличаются высоким сопротивлением термическим ударам.

В последнее время муллит применяется в качестве наполнителя при производстве электроизоляционных масс для высоковольтных высокочастотных кабелей. Муллит оказался перспективным наполнителем при создании фторопластов повышенной прочности и износостойкости.

Многие авторы [47] пытались определить и описать структуру муллита и пришли к тому, что муллит можно рассматривать как неупорядоченную фазу алюмосиликата, занимающую промежуточное положение между упорядоченными фазами — силлиманитом и андалузитом. В отличие от силлиманита, элементарная ячейка муллита не содержит целого числа атомов кислорода, при этом вакансии распределены статически. Согласно имеющимся данным, цепочки  $[\text{AlO}_6]$  в структуре муллита (рис. 47) расположены параллельно оси  $C$  и соединены друг с другом цепочками тетраэдров  $[\text{AlO}_4]$  и  $[\text{SiO}_4]$ .

### Способы синтеза

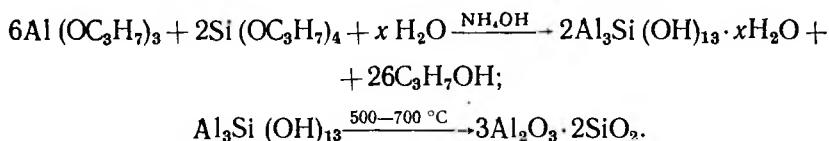
За рубежом муллит в промышленных масштабах получают методом спекания и из расплава. Плавленный муллит состоит из кристаллов короткопризматической формы и значительно уступает по своим свойствам нитевидному муллиту. В США [50], ПНР, Великобритании, Франции получают муллит в виде спеков, которые размалывают до частиц размером 0,05—30 мкм.

На основе смеси из каолиновой глины и глинозема в Японии организовано производство синтетического муллитового порошка. Увлажненное сырье тщательно смешивают и перерабатывают в шаровой мельнице. Массу обезвоживают в фильтропрес-

сах, коржи пропускают через вакуумный ленточный пресс. Выходящий брус разрезают на брикеты, которые после сушки обжигают во вращающейся печи при температуре около 1800 °С и охлаждают в барабанном холодильнике. При тепловой обработке происходит образование клинкера с кристаллами муллита размером 50—80 мкм. Конечный продукт содержит от 87,0 до 99,0 % муллита. Примеси представлены корундом и стеклофазой.

Ниже рассмотрены три основных способа кристаллизации муллита: в твердой фазе, из расплава, из газовой фазы.

Существуют оригинальные и не имеющие промышленного применения методы синтеза муллита. Например, в работе [7] сообщается о получении высокочистого кристаллического муллита  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  из органических соединений, при разложении которых получают активные продукты:



Порошки, полученные гидролитическим разложением элементоорганических соединений, высокодисперсны, синтезируются при относительно низких температурах (1200 °С). Но применение этого метода ограничено в связи с необходимостью использования крупных объемов органических соединений с токсичными свойствами.

Предлагаются [7] методы синтеза тонкодисперсного порошка муллита высокой чистоты с применением в качестве одного из исходных компонентов геля. При использовании  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и геля  $\text{SiO}_2$  после синтеза при температуре 1420 °С получен муллит с частицами сферической формы размером 1 мкм. В других работах в качестве кремнеземистого компонента применяли Na-содержащее гелеобразное соединение. Содержание  $\text{Na}_2\text{O}$  в синтезируемом геле, отмытом ионным обменом в растворе  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , составляло 0,2 %. Методы, основанные на применении гелей, весьма трудоемки и сложны.

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

Высокотемпературный обжиг каолинита — один из основных способов получения муллита.

Впервые процесс превращения каолинита в муллит был исследован А. Ле-Шателье в 1887 г. Н. Меллор и Г. Холдкрофт [10] в результате тщательного исследования каолинита и метакаолина пришли к выводу, что каолинит при температуре около 500 °С распадается на свободный кремнезем, свободный глинозем и воду.

А. Ринне [10] одним из первых применил рентгеновский анализ для изучения термических превращений минералов. С помощью рентгеновского анализа он установил, что при температурах выше 550 °С метакаолин представляет собой аморфное вещество или смесь аморфных веществ.

Было установлено, что при температуре 925 °С в каолините развивается экзотермическая реакция. При этой температуре, как полагают, образуется глинозем и муллит. Вторая экзотермическая реакция имеет место при 1200 °С. При этой температуре глинозем исчезает, а отражения муллита и кристобалита на рентгенограмме становятся более четкими.

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

Термические эффекты, сопровождающие реакцию, можно интерпретировать следующим образом:

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

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

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

4) в интервале температур 1200—1400 °С продолжается развитие кристобалита и муллита, параметры кристаллической решетки муллита соответствуют составу  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  [10].

Исходя из представлений о непрерывности этих реакций, можно предположить, что некоторое количество муллита может появляться при температуре ниже 1050 °С в результате того, что атомы быстро проходят стадию шпинелеподобного расположе-

ния и приобретают муллитоподобное расположение. Предполагается, что описанная смена фаз наиболее вероятна, поскольку любая шпинелевая фаза с «коротким циклом» подразумевает быстрое выделение большого количества кремнезема. При температурах 1100—1300 °С муллит находится в стадии превращения, причем из него выделяется кремнезем, а выше 1300 °С его состав приближается к составу  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  с образованием стабильной фазы, дающей ясно выраженные рентгенограммы.

О. С. Грум-Гржимайло [10], просуммировав накопленный материал по рентгеноструктурному изучению муллита, пришла к заключению, что для муллита характерна изменчивость кристаллической решетки, связанная с особенностями процесса его формирования при синтезе из глины, колебаниями состава от  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  до  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и образованием твердых муллитожелезистых и других растворов. Указанные факторы являются функциями состава исходного сырья, температуры и условий обжига.

С. И. Шмитт-Фогелевич исследовал процесс образования муллита в обожженных шихтах глина (каолин) — технический глинозем. В качестве глиноземистой составляющей в смесях с глиной и каолином применяли технический глинозем и корунд. Состав муллитовых спеков рассчитывали по нормальному отношению и количеству корунда. Результаты показали, что границами состава, по существу, служат муллиты  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  и что состав муллита зависит от содержания глинозема и примесей в спеке и температуры обжига. Состав спека при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  менее 50 % близок к  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ . При увеличении  $\text{Al}_2\text{O}_3$  отношение  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\text{SiO}_2$  в муллите возрастает, и при содержании  $\text{Al}_2\text{O}_3$  68—72 % возможно образование муллита  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ . Повышение температуры при наличии свободного корунда вызывает увеличение содержания глинозема в муллите: усредненные данные по составу муллита при 1500 °С отвечают отношению в нем  $\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{SiO}_2$ , равному 160:1; при 1600 °С — 1,78:1 и при 1700 °С — 1,93:1.

По данным [10], размеры и форма кристаллов муллита в керамике зависят от температуры и длительности обжига, наличия легкоплавких компонентов и исходных сырьевых материалов. В техническом фарфоре были выделены муллиты разновидностей I—III.

Муллит I, синтезированный из каолинита, был подразделен на муллитообразную фазу и муллит призматический. Моментом появления муллитообразной фазы авторы [10] считают 950 °С. Габитус кристаллов муллитоподобной фазы изометрический и короткостолбчатый. Повышение температуры ведет к увеличению размеров кристаллов, изменению их габитуса и превращению в призматический муллит.

Призматическая разновидность кристаллов муллита I существует в интервале температур 1110—1300 °С и обладает непрерывно изменяющимся с температурой габитусом. Эта разновид-

ность кристаллов муллита является составной частью большинства керамических материалов, получаемых из глин.

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

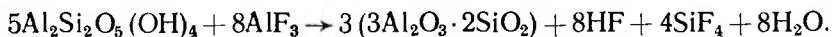
Муллит III формируется в условиях значительной гомогенизации фарфоровой массы, появляется при температуре выше 1300 °С. По морфологическим признакам муллит III похож на муллит II, но его зерна намного крупнее: 50—100 мкм по длинной оси.

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

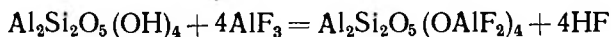
Исследовалось влияние добавок, молярная доля которых составляла 0,1; 0,3; 0,5 % оксидов следующих катионов:  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  в интервале температур 850—1300 °С и добавок 1; 3; 5 %  $\text{BeO}$  и  $\text{CaO}$  в интервале температур 1550—1750 °С. Установлено, что наибольшую скорость образования муллита в интервале 1140—1160 °С вызывают добавки ионов  $\text{V}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ . Сильно замедляют реакцию при этих условиях добавки ионов  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Zr}^{4+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ . При температуре 1350 °С наилучшие результаты дало введение катионов II группы периодической системы элементов. Добавки железа и никеля при этой температуре замедляют процесс муллитообразования. Увеличение содержания  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  до 5 % дает образцы, имеющие свыше 90 % чистого, без стеклофазы, муллита.

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

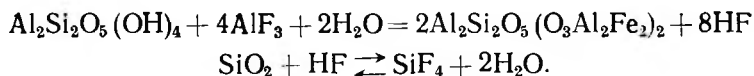
Физико-химическое исследование смеси каолинит — фторид алюминия показало [20], что при ее нагревании до температуры 575—600 °С начинается образование муллита по реакции:



Значительного развития реакция достигает при 900 °С (выход составляет 88 %), а при 1100 °С — проходит полностью. Дальнейшее повышение температуры ведет к кристаллизации и раскристаллизации муллита. По данным работы [20], необратимая реакция между каолинитом и  $\text{AlF}_3$  может протекать в открытой системе при температурах 450—575 °С согласно уравнениям:



или

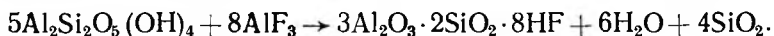


Продукт, образовавшийся по окончании реакции, состава  $2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{O}_3\text{Al}_2\text{F}_2)_2$  представляет собой аморфную массу, отличающуюся от метакаолина большим отношением Al/Si и тем, что в решетке содержатся ионы не только кислорода, но и фтора.

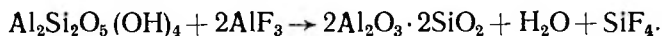
Если это соединение длительно нагревать при высоких температурах, образуется топаз. Муллит при этом не образуется:



При температуре 600 °C муллит образуется, если отношение каолинита к фториду алюминия  $\text{AlF}_3$  равно 1,0:0,52. Образование муллита в данном случае характеризуется реакцией



Для получения муллита с более высоким содержанием  $\text{Al}_2\text{O}_3$  это отношение должно быть 1,0:0,65, и процесс, соответственно, характеризуется реакцией



При температуре 600 °C для протекания процесса достаточно 2 ч, при температурах 800—900 °C муллит образуется быстрее.

Муллиты получены также из  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$  в присутствии  $\text{H}_2\text{O}$  как конечный продукт двухстадийной реакции [20]: 1) выделение  $\text{SiF}_4$  и образование топаза соответственно при 600 °C и 700—900 °C; 2) образование муллита при температуре >900 °C.

Состав конечного продукта зависит от величины отношения  $\text{AlF}_3 : \text{SiO}_2$ . При отношении <1,29 образуются кварц и муллит, при отношении >1,29 и <1,87 — муллит и корунд, при отношении >1,87 — корунд. Вода ведет себя как катализатор, реагируя с  $\text{AlF}_3$  с образованием HF, которая в свою очередь взаимодействует с  $\text{SiO}_2$  с образованием  $\text{SiF}_4$ .

Изучено влияние  $\text{AlF}_3$  на термический режим синтеза топаза, муллита и корунда при различных температурах [39]. Сделан вывод, что продукт спекания при 760 °C кварца с  $\text{AlF}_3$  состоит из топаза и нереактивного оксида кремния, а при 1000 °C образуется муллит, что обусловлено дефицитом фторида. При избытке  $\text{AlF}_3$  (25 %) при спекании с кварцем (780 °C) образуются муллит и топаз, а при 960 °C вместе с муллитом обнаруживается корунд. При избытке  $\text{AlF}_3$  (50 %) муллит в продуктах спекания не был обнаружен. При 780 °C интенсивно синтезировался топаз, при 960 °C наблюдалось разложение топаза с выделением  $\text{SiF}_4$  и образованием корунда.



Шихта стехиометрического состава ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ ) плавится при температурах 1600—1700 °С. Многие исследователи изучали диаграмму состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  [9]. В одной из последних работ [45], посвященных этому вопросу, кристаллохимическими методами была определена область твердых растворов в системе расплав — твердая фаза муллита. Установлено, что в области твердых растворов муллита молярная доля  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет 75,0—83,6 % для состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ; ниже этого содержания осаждается первичная фаза  $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ .

Н. А. Торопов в 1956 г. провел тщательное исследование системы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ — $\text{SiO}_2$  (рис. 48), подтвердив характер конгруэнтного плавления муллита.

Для получения электроплавленного муллита исходную смесь обычно плавят в электродуговых печах и затем отливают в формы в виде блоков.

Был предложен [9] способ получения игольчатого муллита. С помощью специальной установки на подложку разбрызгивают расплав в присутствии кислорода. Состав расплава должен быть таким, чтобы аморфная пленка содержала 72—78 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 22—28 %  $\text{SiO}_2$ . После вторичного нагрева в интервале температур 1000—1500 °С в течение 1—2 ч аморфная стеклообразующая пленка превращается в муллит с игольчатой структурой.

Существует методика получения игольчатых кристаллов муллита непосредственной кристаллизацией из фторсодержащего силикатного расплава, подвергающегося быстрому (30—40 °С/с) охлаждению с последующим выщелачиванием во фтористоводородной кислоте [9]. Шихта (состава (в %): 2,91 NaF; 52,99  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 4,82  $\text{B}_2\text{O}_3$ ; 37,48  $\text{SiO}_2$ ) плавится в электропечи, работающей по принципу солевой ванны, при температуре 1700—1750 °С. Затем расплав наносится на металлический лист с последующим свободным охлаждением на воздухе. Содержание муллита составляет около 70 %.

В работе [34] описан способ получения муллита методом прямого высокочастотного плавления в холодном контейнере. Используемая шихта состояла из технического глинозема и кварцевого песка и рассчитывалась по стехиометрическому составу муллита (71,8 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и 28,2 %  $\text{SiO}_2$ ). Для разогрева шихты использовался алюминий. В центре блока кристаллы были длиннее, чем в периферийной части, макроструктура всего блока складывалась из различно ориентированных игольчатых кристаллов. Установлено, что в образцах плавленного муллита, полученного методом ВЧ-нагрева, присутствует только одна кристаллическая фаза — муллит и стеклофаза переменного состава. Муллит следует рассматривать как промежуточный член непрерывного ряда твердых растворов корунда в муллите. Содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  колеблется в них в пределах 72,12—76,11 %, т. е. в интервале, соответствующем стехиометрическому составу муллитов 3:2 (71,8 %

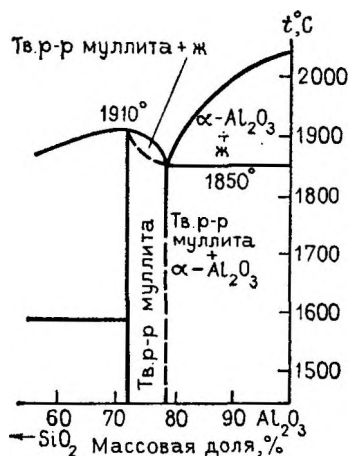


Рис. 48. Часть диаграммы состояния системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  (по Н. А. Торопову)

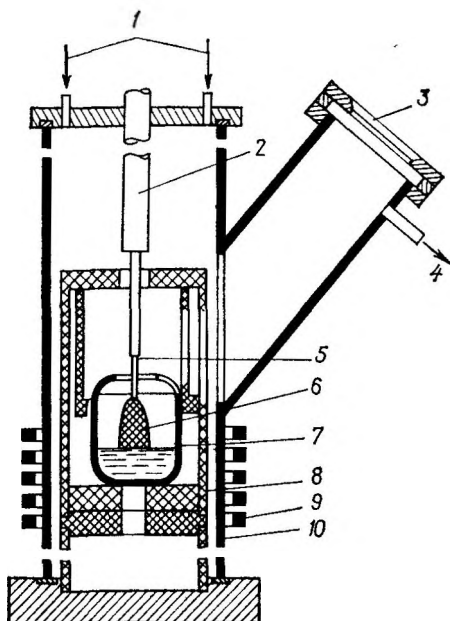


Рис. 49. Схема ростовой камеры:

1 — ввод газа; 2 — шток; 3 — смотровое окно; 4 — выход газа; 5 — затравка; 6 — выращиваемый кристалл; 7 — иридиевый тигель; 8 — теплоизоляция; 9 — высокочастотный нагреватель; 10 — кварцевая камера

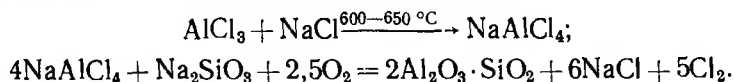
$\text{Al}_2\text{O}_3$ ) и 2 : 1 (77,5 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). При дополнительном обжиге образцов количество стеклофазы уменьшается за счет выделения второго муллита.

По методу Чохральского были получены монокристаллы муллита ( $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ) диаметром до 2 см и длиной до 6 см [44]. Процесс осуществлялся в атмосфере азота при нормальном атмосферном давлении газа с точным программным контролем нагрева (рис. 49). Вертикальная скорость протяжки составляла 1,5 мм/ч, частота вращения затравки 10 мин<sup>-1</sup>. Во всех экспериментах рост монокристалла осуществлялся вдоль оси С. Полученный продукт диагностирован оптическим и рентгеновским анализами. Был подтвержден конгруэнтный характер плавления муллита.

Описан [7] способ получения синтетического муллита с игольчатым габитусом кристаллов, что позволило использовать этот материал в качестве подложек. Игольчатый муллит получен катодным распылением кремнеалюминиевого сплава на угольную подложку при приложении потенциала 1,7—1,9 кВ и возникающем токе 75—85 мА. Используемый в качестве катода кремнеалюминиевый сплав обеспечивал появление на анодной подложке оксидной пленки толщиной от 0,2 до 500 мкм, содержащей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$  (массовое содержание  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляло 72—78 %). Для образования кристаллов муллита пленку подвергали термообра-

ботке при температуре 1000—1500 °С. Указанный метод требует большого количества энергии, так как осуществлялся через выделение элементарных алюминия и кремния и рассчитан на использование сложного технологического оборудования.

Описано [7] получение муллита путем плавления шихты, содержащей соединения алюминия и диоксид кремния (или метасиликат щелочного металла), с последующей кристаллизацией расплава. Указанный способ отличается тем, что с целью получения тонкодисперсного муллита состава  $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$  с размером призматических кристаллов 3—14 мкм шихту, содержащую безводный хлористый алюминий, хлорид щелочного металла и кремнийсодержащий компонент, расплавляют при температуре 850 °С и в полученный расплав подают газообразный кислород:



Метод получения муллита из расплава с последующей кристаллизацией малопроизводителен и сложен.

Ряд авторов изучали возможность получения муллита кристаллизацией из газовой фазы. Муллит получали из смеси оксида кремния, алюминия и серы [9] кристаллизацией в атмосфере, содержащей 1 % водорода, в интервале температур 800—1200 °С в контейнере из глинозема. Муллит образуется на стенках контейнера. Выход составляет ~0,5 %.

### Синтез и исследование нитевидных кристаллов

Для получения мономинерального беспримесного игольчатого нитевидного муллита необходимо использование химических реактивов. Был разработан метод синтеза нитевидного муллита высокой степени чистоты из фторида алюминия и оксидов алюминия и кремния.

Так как при нагреве шихты ион фтора выделяется из нее в виде  $\text{SiF}_4$  при одновременном синтезе муллита, компоненты шихты необходимо брать в стехиометрическом соотношении, которое обеспечивает получение муллита состава  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  и побочного продукта реакции — тетрафорида кремния.

Размер получаемых кристаллов муллита зависит от состава исходной шихты. Составы шихт удобно характеризовать мольным отношением двух исходных компонентов —  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ .

При отношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равном 0—0,25, длина кристаллов муллита достигает 1—2 мм, а при большем значении этого отношения (1,0—2,5) длина кристаллов муллита уменьшается до 0,4 мм. Таким образом, изменяя состав исходной шихты, можно регулировать размер кристаллов получаемого продукта.

На габитус кристаллов значительное влияние оказывает температура синтеза: при 1100 °С кристаллы — нитевидные, при дальнейшем повышении температуры происходит кристаллизация — рекристаллизация муллита, при 1350 °С получен мелкокристалли-

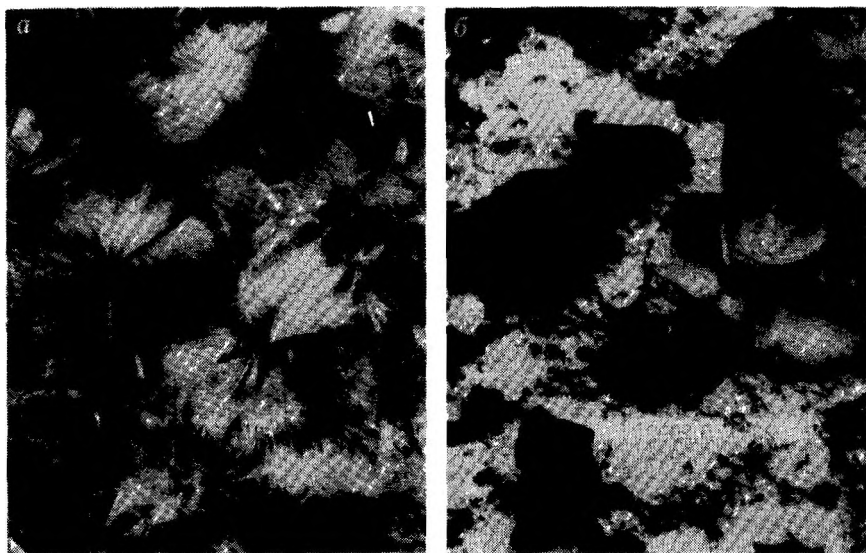


Рис. 50. Синтетический муллит:

*а* — сферолиты, ув. 2; *б* — сферолиты в порошкообразной массе топаза, ув. 2

ческий муллит игольчатой формы. Синтез осуществлялся следующим образом. Исходные компоненты измельчались в шаровой мельнице (до крупности  $\sim 50$  мкм), затем смешивались в смесителе. Измельченная и перемешанная шихта помещалась в тигель. Синтез проводился в кристаллизационной печи сопротивления с защитной водородной атмосферой. Закрытые тигли устанавливались в холодную печь, разогревались до температуры обжига и выдерживались в течение времени, необходимого для прохождения синтеза. Тигли извлекались из холодной печи. Синтезированный муллит, извлеченный из тигля, подвергался измельчению и рассеву по фракциям.

Диагностирование продуктов синтеза осуществлялось кристаллооптическим, химическим методами и с помощью электронной микроскопии. Установлено, что с уменьшением количества фторида алюминия в исходной шихте увеличивается выход муллита, но уменьшаются размеры его кристаллов (игл). На величину и морфологию кристаллов влияют герметичность тигля и температура синтеза. В интервале температур  $1080\text{--}1100^\circ\text{C}$  в герметичных тиглях был получен волокнистый муллит в виде сферолитов (рис. 50, *а*). Хорошо образованные сферолиты диаметром до 8 мм находятся в объеме уплотненной мелкозернистой массы (рис. 50, *б*). Размер сферолитов зависит от состава шихты. Граница, по которой происходит разделение сферолитов и остальной массы, находилась в зоне температуры  $1080^\circ\text{C}$ . Рентгенофазовый анализ позволил диагностировать эту мелкозернистую порошкообразную

Таблица 46

Данные дифрактограмм топаза

Номер пика на дифрак- тограмме	Синтетический фтортопаз		ASTM		Номер пика на дифрак- тограмме	Синтетический фтортопаз		ASTM	
	$I/I_0$	$d$ п., им.	$I/I_0$	$d$ п., им.		$I/I_0$	$d$ п., им.	$I/I_0$	$d$ п., им.
1	5	0,4404	6	0,440	25	11	0,1824	12	0,18212
2	15	0,4328	4	0,419	26	6	0,1798	8	0,17969
3	33	0,4106	12	0,4111	27	5	0,1783	6	0,17796
4	6	0,3897	6	0,3896	28	1	0,1698	—	—
5	10	0,3824	—	—	29	30	0,1674	25	0,16706
6	83	0,3696	60	0,3693	30	9	0,1658	8	0,16561
7	95	0,3198	65	0,3195	31	13	0,1622	12	0,16203
8	44	0,3038	35	0,3037	32	1	0,1599	4	0,15974
9	23	0,2992	25	0,2987	33	1	0,1556	—	—
10	100	0,2944	100	0,2937	34	19	0,1529	—	—
11	2	0,2835	—	—	35	1	0,1488	—	—
12	25	0,2481	20	0,24804	36	8	0,1463	—	—
13	50	0,2361	45	0,23609	37	7	0,1445	—	—
14	7	0,2314	10	0,23130	38	30	0,1420	—	—
15	3	0,2254	6	0,22470	39	30	0,1400	—	—
16	11	0,2201	10	0,21989	40	9	0,1392	—	—
17	12	0,2171	12	0,21711	41	3	0,1378	—	—
18	58	0,2103	45	0,21049	42	25	0,1357	—	—
19	27	0,2058	25	0,20555	43	3	0,1347	—	—
20	9	0,1989	8	0,19872	44	3	0,1327	—	—
21	2	0,1949	4	0,19470	45	2	0,1299	—	—
22	5	0,1933	6	0,19340	46	5	0,1283	—	—
23	25	0,1872	25	0,18691	47	5	0,1252	—	—
24	28	0,1859	25	0,18553					

Таблица 47

Химический состав муллита (%)

Номер опыта	Компоненты						
	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	K <sub>2</sub> O	F	O = F <sub>2</sub>
Состав 3							
1	27,55	70,60	0,09	0,18	0,08	1,19	0,50
2	27,60	70,65	0,08	0,19	0,09	1,02	0,43
3	26,70	71,71	0,07	0,19	0,07	0,97	0,41
Состав 5							
1	26,85	72,40	0,12	—	—	1,01	0,42
2	26,90	72,80	0,11	—	—	0,96	0,40
3	26,80	73,06	0,08	—	—	1,01	0,42

фазу как топаз (табл. 46). В открытых тиглях агрегаты муллита сложены в основном хаотично спутанными волокнами (иглами).

Наиболее жесткий и плотный слиток синтезирован при минимальном содержании AlF<sub>3</sub>; иглы муллита в таком слитке самые короткие (до 20 мкм).

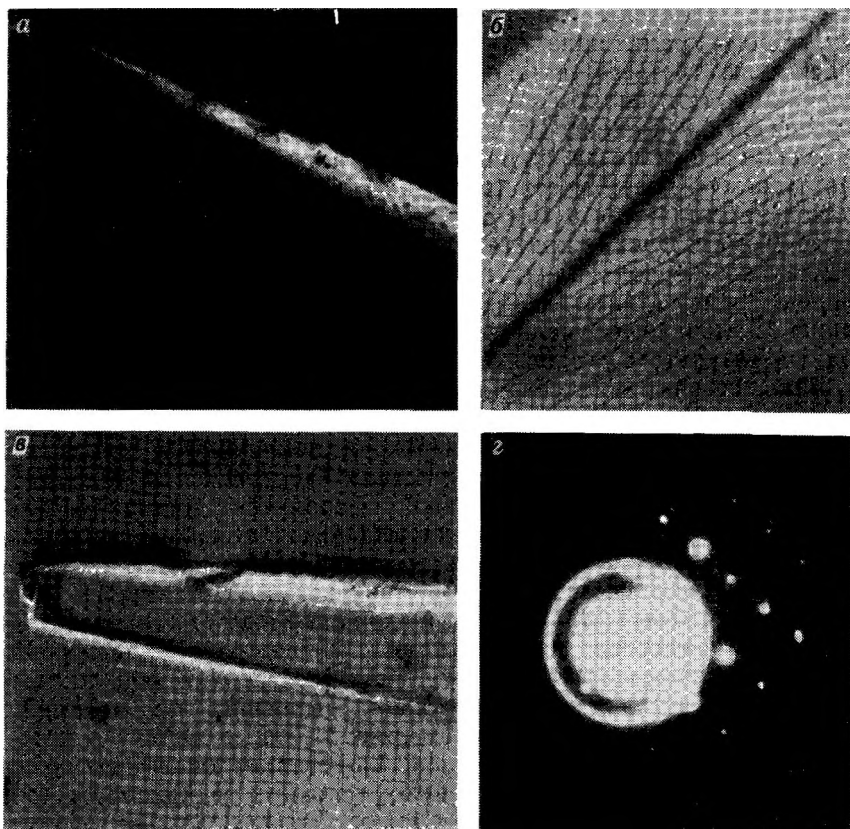


Рис. 51. Электронно-микроскопические характеристики синтетического муллита:

*а* — игла синтетического муллита, ув. 28000; *б* — выходы слоев роста на плоскости грани (110), ув. 26000; *в* — площадка с капелькой на конце игольчатого кристалла синтетического муллита, ув. 10400; *г* — точечная электронограмма игольчатого кристалла муллита сечения (*h0l*)

Пересчет данных химического анализа (табл. 47) дает формулу муллита, близкую к теоретической:  $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ .

При электронно-микроскопическом исследовании муллита применяли метод реплик в сочетании с микродифракцией и дифракционным контрастом. Препараты просматривали в электронном микроскопе JEM-6A в диапазоне увеличений 2000—30 000 раз.

Синтетический муллит обычно наблюдали в форме вытянутых кристаллов столбчатого и игольчатого обликов. Из анализа реплик и картин микродифракции следует, что габитус кристаллов характеризуется гранями (110), (010), (100) (рис. 51, *а*).

Зона плоскостей, ось которой совпадает с направлением удлинения, состоит из хорошо развитых граней, принадлежащих ромбической призме с символами (110), с квадратным поперечным

сечением. Отмечены грани первого и второго пинакоидов, при-  
тупляющих грани призмы. Головка кристалла характеризуется  
плоскостью третьего пинакоида, что показано на врезке микро-  
дифракции (см. рис. 51, а). На поверхности граней (110) имеются  
ступени высотой около 100 нм, которые, по-видимому, образуются  
выходами слоев роста, параллельных плоскостям типа (100), на  
наблюдаемую поверхность (рис. 51, б). Слои роста на поверхности  
граней наблюдаются в том случае, если диаметр этих кристаллов  
более 10 мкм. Тонкие кристаллы имеют гладкую поверхность, сле-  
довательно, первоначально кристаллы растут в длину, что обус-  
ловлено присутствием необходимого минимума винтовых дисло-  
каций. Дальнейшее увеличение диаметра монокристалла проис-  
ходит в результате слоистого роста.

Большое внимание уделялось изучению конечных граней игло-  
образных кристаллов. В процессе роста грани призмы и пинако-  
ида постепенно, без резкого перехода наклоняются к оси кри-  
сталла под углом 58—60°, и кристалл заостряется в виде пира-  
миды. В большинстве шаровых сферолитов микрокристаллы  
имеют вид остро заточенного карандаша. На концах микрокри-  
сталлов веерообразных сферолитов отмечается площадка, перпен-  
дикулярная к оси удлинения. Индексами указанной грани,  
по-видимому, будут (001). На этой площадке часто находится полу-  
сферическая частица, напоминающая каплю расплавленного ве-  
щества. Наличие шарика на вершине и заостренная форма харак-  
терны для игольчатых кристаллов, выросших по механизму  
«пар — жидкость — твердое тело» (рис. 51, в).

Наибольшее влияние на габитус кристаллов оказывает темпе-  
ратура синтеза. При прочих равных условиях тонкие прозрачные  
для электронного пучка волокна синтетического муллита получа-  
ются только при низких температурах. С увеличением темпера-  
туры толщина кристаллов возрастает, а степень волокнистости  
уменьшается. Анализ точечных электронограмм муллита показал,  
что они соответствуют в большинстве случаев плоскостям (110)\*,  
(010)\* обратной решетки и, следовательно, отвечают плоскостям  
кристаллической решетки с теми же индексами (для ромбической  
сингонии индексы соответствующих плоскостей прямой и обрат-  
ной решетки имеют с точностью до постоянного множителя  
одинаковые значения). Расчет точечных электронограмм дает сле-  
дующие значения параметров:  $a=0,754$  нм и  $c=0,2982$  нм, что ха-  
рактерно для муллита. Дифракционные картины муллита содер-  
жат запрещенные рефлексы. На рис. 51, г представлено сечение  
( $h0l$ ) обратной решетки муллита. Для этого сечения характерны  
четкие отражения 002, 200, 400 и т. д. Наблюдаются запрещенные  
диффузные рефлексы. На точечных электронограммах, отобража-  
ющих сечения (110) обратной решетки муллита, запрещенные  
рефлексы расположены в центре прямоугольника, образованного  
рефлексами  $00l$  и  $hk0$ . Электронно-микроскопическое исследование  
показывает, что независимо от физико-химических условий син-  
теза иглы муллита являются монокристаллами с осью роста  $C$ .

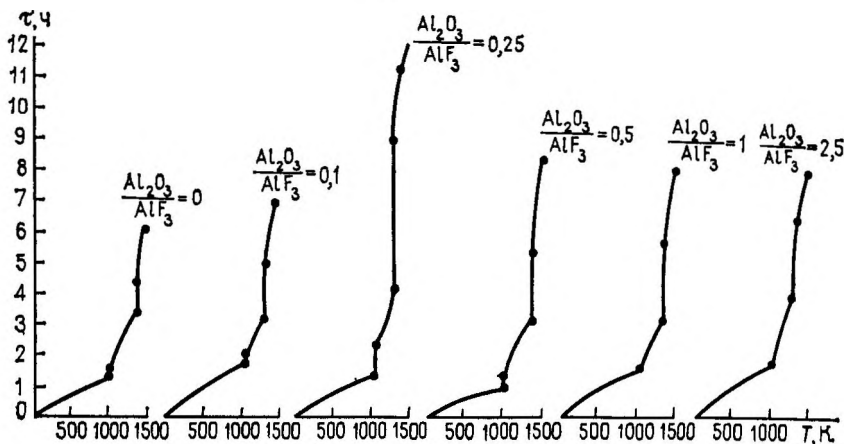


Рис. 52. Кривые термического анализа шихт муллита

Их габитус определяется в основном плоскостями  $\{100\}$ ,  $\{010\}$ . От условий синтеза зависят типы агрегатов, дефекты и другие особенности кристаллов. Большая часть игл имеет дефекты, расположенные параллельно оси удлинения кристаллов. Большинство монокристаллов с совершенной объемной и поверхностной структурой приурочено к тонковолокнистой части продукта синтеза (табл. 48).

Для изучения скорости муллитобразования в зависимости от состава шихты и температуры синтеза были исследованы температурно-временные характеристики процесса. В электропечь сопротивления при температурах 1300—1600 К помещался алуновдвый тигель с шихтой определенного состава, в котором на разных уровнях по высоте устанавливали Pt—Pt/Rh термодпары. С помощью потенциометра КСП-4 зафиксированы две эндотермические реакции.

Первая из них представляет собой реакцию образования фтортопаза, что было подтверждено дополнительным опытом (был синтезирован фтортопаз из шихты стехиометрического состава  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3=0,25$  при температуре 1160 К) и совпадает с литературными данными [20, 39]. Это иллюстрируется кривыми, представленными на рис. 52. Результатами электронно-микроскопического и рентгенофазовых анализов подтверждено наличие фтортопаза в продуктах реакции.

В результате второй эндотермической реакции образуется муллит ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ) в интервале температур 1300—1350 К во всех составах шихт, что подтверждено результатами рентгенофазового анализа.

Время синтеза муллита зависит от состава шихты и температуры. Для шихт с отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равным 0, время синтеза минимальное, для шихт с  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равным 2,5,— максимальное.



Таблица 48

Данные дифрактограмм муллита

Номер пика	Синтетический муллит		ASTM		Данные М. К. Мурти	
	$I/I_0$	$d/n$ , нм	$I/I_0$	$d/n$ , нм	$I/I_0$	$d/n$ , нм
1	6	0,54	40	0,536	40	0,537
2	7	—	—	—	3	0,378
3	10	0,340	71	0,341	63	0,342
4	2	0,318	100	0,338	100	0,339
5	3	0,293	—	—	—	—
6	4	0,286	25	0,288	21	0,2882
7	3	0,277	—	—	—	—
8	9	0,267	51	0,269	40	0,2693
9	9	0,252	60	0,254	48	0,2542
10	8	0,241	17	0,242	13	0,2425
11	3	0,230	—	—	—	—
12	5	0,228	24	0,229	17	0,2292
13	10	0,219	75	0,220	59	0,2205
14	8	0,210	29	0,212	21	0,2121
15	3	0,1870	9	0,1885	7	0,1890
16	4	0,1824	12	0,1837	9	0,1842
17	2	0,1745	7	0,1710	5	0,1713
18	5	0,1698	13	0,1692	16	0,1696
19	5	0,1682	—	—	—	—
20	4	0,1668	—	—	—	—
21	8	0,1586	—	—	—	—
22	2	0,1566	—	—	—	—
23	1	0,1551	—	—	—	—
24	1	0,1540	—	—	—	—
25	10	0,1509	—	—	—	—
26	3	0,1461	—	—	—	—
27	4	0,1451	—	—	—	—
28	7	0,1435	—	—	—	—
29	3	0,1414	—	—	—	—
30	5	0,1397	—	—	—	—
31	2	0,1386	—	—	—	—
32	1	0,1360	—	—	—	—
33	4	0,1337	—	—	—	—
34	9	0,1324	—	—	—	—
35	2	0,1309	—	—	—	—
36	2	0,1303	—	—	—	—
37	8	0,1268	—	—	—	—
38	7	0,1253	—	—	—	—
39	5	0,1234	—	—	—	—
40	3	0,1211	—	—	—	—
41	3	0,1203	—	—	—	—
42	4	0,1186	—	—	—	—
43	4	0,1180	—	—	—	—
44	4	0,1114	—	—	—	—
45	2	0,1105	—	—	—	—
46	3	0,1102	—	—	—	—
47	6	0,1094	—	—	—	—

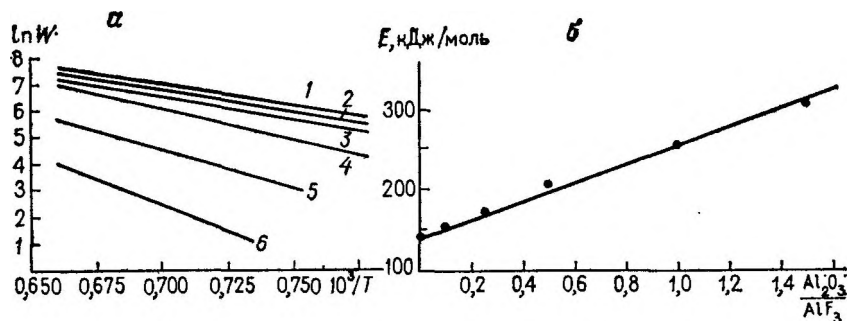


Рис. 53. Кинетические данные реакции муллитобразования:

*a* — зависимость логарифма скорости реакции от температуры для различных составов шихты  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ : 1 — 0,5; 2 — 1,0; 3 — 0,15; 4 — 0,25; 5 — 0,1; 6 — 0; *б* — зависимость энергии активации от состава шихты

С целью определения собственно скорости муллитобразования проводили эксперименты с малыми навесками исходных шихт различных составов в муфельной горизонтальной печи тоннельного типа. Тигли с шихтой помещали в изотермическую зону печи при температурах 1300, 1350, 1400, 1450 и 1500 К. Через определенные промежутки времени тигли извлекали из печи и их содержимое диагностировали кристаллооптическими методами. По результатам экспериментов была рассчитана константа скорости реакции синтеза муллита  $K$  для каждой температуры по формуле

$$K = (\ln C_0/C)/\tau,$$

где  $C$  — концентрация вещества, моль;  $\tau$  — время, в течение которого прореагирует определенная доля вещества, мин.

По уравнению Аррениуса и графическим данным (рис. 53, *a*) рассчитана энергия активации  $E$  реакции синтеза для различных составов шихт

$$K = K_0 e^{-E/RT}; \quad E = R \ln (K_1/K_2)/(1/T_1 - 1/T_2),$$

где  $R$  — универсальная газовая постоянная, Дж·град<sup>-1</sup>·моль<sup>-1</sup>;  $T$  — температура, К.

Зависимость изменения энергии активации процесса синтеза муллита от составов шихт (рис. 53, *б*) можно выразить следующим уравнением:  $E = 141,0 + 117,6 \frac{\text{Al}_2\text{O}_3}{\text{AlF}_3}$  кДж/моль.

На основании расчетов и графических построений (см. рис. 53, *б*) можно сделать вывод, что при уменьшении величины  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$  (увеличении содержания  $\text{AlF}_3$  в исходной шихте) уменьшается энергия активации и возрастает скорость химической реакции муллитобразования, т. е. сокращается время синтеза муллита.

Многие авторы пытались объяснить механизм образования муллита. Предполагали [20], что при спекании оксида кремния и глинозема более подвижные частицы оксида кремния диффунди-

руют в глиноземистый каркас, создаваемый в силу малоподвижности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и расширяющийся при внедрении в него частиц  $\text{SiO}_2$ . Такая асимметричная диффузия вызывает разрыхление материала за счет пустот, остающихся на месте частиц после их диффузии.

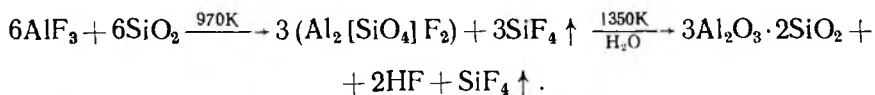
В работе [20] установлено, что из смеси фторида алюминия и каолина муллит образуется при температуре до 1420 К в том случае, если в трех периодах активации (820—870; 970—1020 и 1170—1220 К) в ходе термообработки исследуемый материал приближается или достигает состояния равновесия. Механизм реакции образования муллита может характеризоваться соотношением фтора, удаляющегося из системы в виде  $\text{SiF}_4$ .

При синтезе муллита из химических реактивов направление фазообразования определяется отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$  и парциальным давлением газообразного продукта реакции —  $\text{SiF}_4$ .

Предполагается, что синтез муллита в восстановительной атмосфере может происходить по реакциям трех типов:

1) при содержании в исходной шихте 0,1—0,2 моля  $\text{AlF}_3$  ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3=15-20$ ) на стехиометрический состав муллита реакция является твердофазной и проходит непосредственно между компонентами шихты; при этом образуются короткопризматические кристаллы муллита размером 10—50 мкм;

2) реакция идет с образованием промежуточной фазы — фтортопаза с последующим разложением по схеме



(В результате этого процесса образуются нитевидные кристаллы муллита длиной 5—6 мм. Предполагают, что этот процесс связан с участием в реакции твердой, жидкой и газообразной фазы);

3) осаждение муллита из газовой фазы. Нитевидные кристаллы в этом случае имеют несколько уплощенную форму.

Вполне возможно, что в окислительной атмосфере в процессе синтеза образуются газообразные продукты в виде  $\text{SiF}_4$  и оксифторида кремния —  $\text{SiO}_x\text{F}_{4-x}$ , где  $x=1$ ; 2. Чтобы оценить роль газообразных продуктов в процессе муллитообразования, был поставлен следующий опыт. Через шихту стехиометрического состава при температуре 1470 К пропускали газ  $\text{SiF}_4$  в течение нескольких часов. В результате в массе шихты было обнаружено некоторое количество нитевидных кристаллов муллита, что подтверждено рентгенофазовым анализом. Известно, что из шихты стехиометрического состава невозможно получить муллит при такой температуре без добавок минерализатора. Таким образом, влияние  $\text{SiF}_4$  или  $\text{SiO}_x\text{F}_{4-x}$  на процесс муллитообразования очевидно. Все три вышеперечисленные механизма роста кристаллов имеют место при синтезе муллита, но (в зависимости от состава шихты) один из них превалирует.

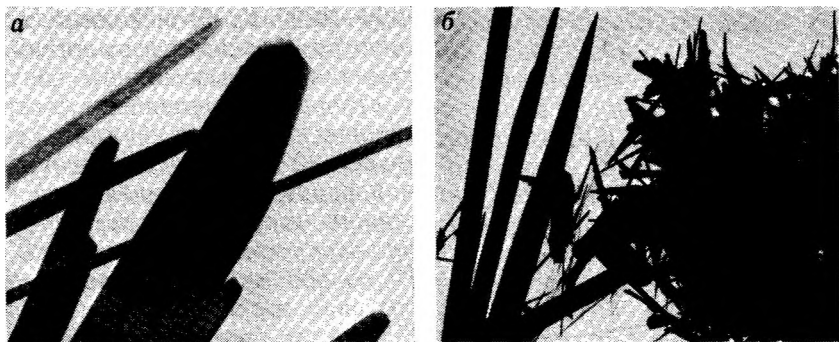


Рис. 54. Морфологические особенности кристаллов синтетического муллита: а — формы конечных граней иглообразных кристаллов муллита, ув. 26000; б — два типа агрегатов муллита, ув. 4000

При составах шихт с отношением  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равным 0,25—0,5 наиболее полно выражена реакция образования муллита через фтортопаз. Электронно-микроскопические исследования выявили острую игловидную, расщепленную многоглавую вершину и четко ограненные кристаллы (рис. 54, а). При меньшем содержании  $\text{AlF}_3$  в исходной шихте ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$  равно 0,5—2,5) происходит твердофазная реакция с участием газовой фазы. При отношении  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlF}_3$ , равном 0—0,25 образование кристаллов зависит в основном от наличия жидкой фазы на межзерновых гранулах. Для свободных форм роста характерна совершенная гранная морфология (см. рис. 54, а).

Участие газовой фазы определяет перераспределение кристаллического вещества и образование мелких агрегатов в виде скоплений на основных иглах (см. рис. 54, б). На основании изучения температурно-временных характеристик процесса синтеза муллита с целью упрощения технологического процесса и устранения взрывоопасности (работа в водородной атмосфере) был осуществлен синтез муллита в окислительной (воздушной) атмосфере.

Шихта, подготовленная описанным выше способом, загружалась в алуновы тигли и подвергалась обжигу в электрической печи сопротивления при температуре, превышающей температуру синтеза (перегрев печи по сравнению с температурой синтеза объясняется тем, что в процессе загрузки температура в печи снижается). При обжиге происходит интенсивное выделение побочного продукта реакции — тетрафторида кремния. (Вопрос его утилизации будет освещен ниже). Для шихт различного состава продолжительность синтеза различна. Тигли с синтезированным продуктом извлекались из печи, охлаждались до комнатной температуры, муллит подвергался измельчению и рассеvu по фракциям (рис. 55).

Описанный метод обладает следующими преимуществами:  
1) процесс ведется при сравнительно невысокой температуре

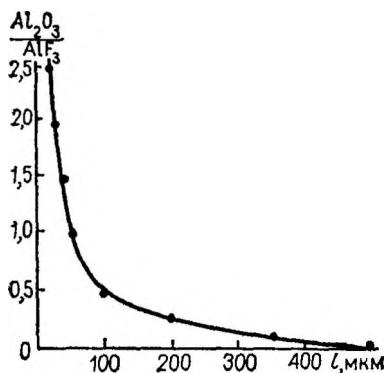


Рис. 55. Зависимость средней длины кристаллов муллита от состава шихты

1300—1600 К; 2) исходные компоненты — оксиды и галогениды кремния и алюминия, взятые в строго определенных соотношениях; 3) выход муллита достигает 90 % от массы загружаемой шихты и определяется составом шихты; 4) размер игл муллита можно регулировать от 10 до 500 мкм путем изменения состава шихт (см. рис. 55); 5) муллит получается в виде мономинерального (целостного) продукта, т. е. не нуждается в дополнительном обогащении.

Для крупномасштабного производства технического муллита перспективен обжиг каолина [20] в присутствии фторида алюминия (табл. 49). Полученный продукт имел светло-серый цвет. Содержание тонкодисперсного игольчатого муллита составляло ~90 %, корунда 5 %, стеклофазы 5 %.

### Изоморфные замещения в муллите

Несовершенная структура муллита позволяет получить на его основе широкий круг твердых растворов. Близость или различие размеров ионных радиусов — одно из основных условий осуществления изоморфных замещений.

Рентгенографическими исследованиями [9] в кристаллической решетке выявлены пустоты размером до 0,067 нм, в которые свободно без нарушения кристаллической структуры могут вноситься различные изоморфные ионы.

В работе [43] описан синтетический германиевый муллит  $2Al_2O_3 \cdot GeO_2$  с такими параметрами кристаллической решетки (нм):  $a=0,7650$ ;  $b=0,7779$ ;  $c=0,2925$  и галлиевый муллит  $2Al_2O_3 \cdot Ga_2O_3$ . Установлено, что при 1400 °С в решетку муллита вводится не более 1 %  $TiO_2$ , 3—4 %  $Cr_2O_3$  с образованием твердых

Таблица 49

Химический состав глин, % [10]

Материал	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	SO <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	П. п. п.
Просьяновский каолин	46,53	38,62	0,38	0,42	0,26	Следы	0,80	0,25	12,7
Артемовская глина	67,15	21,43	1,02	1,12	0,63	»	1,70	0,49	5,6
Никифоровская глина	62,24	20,8	6,75	0,60	1,30	0,20	2,09	0,33	5,8

растворов. В германиевый муллит можно ввести не более 15 %  $\text{F}_2\text{O}_3$  без нарушения кристаллической решетки.

В системах муллит —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  и германиевый муллит —  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  установлена предельная концентрация твердых растворов (мол. доля  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  35 и 25 % соответственно) [43].

Отмечалась [10] возможность внедрения в процессе обжига в решетку муллита катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  (с увеличением температуры у  $\text{Ca}^{2+}$  способность к внедрению снижается, а у  $\text{Be}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  — увеличивается). В других работах утверждается, что внедрение  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Mg}^{2+}$  приводит к разрушению решетки муллита [9].

В настоящей работе приведены результаты исследования по синтезу изоморфно-замещенных разностей муллита с новым комплексом свойств. В качестве изоморфных примесных катионов использовали  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Ni}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$ . Количество изоморфной примеси варьировало от 0,2 до 3 на 1 формульную единицу. Объектами изучения были продукты синтеза, полученные из исходной шихты, в которой изменялось отношение  $[(\text{Al}_2\text{O}_3 - x)/\text{AlF}_3]$  от 0 до 2,5, где  $x$  — содержание изоморфнозамещаемого компонента.

Все продукты синтеза подвергнуты изучению на электронном микроскопе JEM-6A методами микродифракции и дифракционного контраста.

Характер взаимодействия муллита с вводимыми в состав оксидами классифицируется [9] следующим образом:

1) оксиды, катионы которых образуют твердые растворы на основе муллита:  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Ti}^{4+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Be}^{2+}$ ,  $\text{V}^{5+}$  (ионный радиус  $\leq 0,07$  нм);

2) оксиды, катионы которых не образуют твердых растворов на основе муллита и разрушают его кристаллическую структуру:  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  (ионный радиус 0,078—0,143 нм);

3) оксиды, катионы которых при любых концентрациях не разрушают структуру муллита:  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

Вхождение изоморфных примесных катионов в структуру муллита оказывает влияние на морфологию кристаллов и их агрегатов, а также на фазовый состав продуктов синтеза. Наиболее однородный по составу муллит получен при введении в шихту  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{V}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  в количестве 0,2 формульных единиц (рис. 56, а). С увеличением количества вводимого изоморфнозамещающего компонента кристаллы утолщаются, осевое число ( $l:d$ ) уменьшается, наблюдается увеличение паразитных сферолитов (см. рис. 56, б). Результаты анализа микродифракционных картин дают основание утверждать, что кристаллы имеют в основном грани (110).

Проведено электронно-микроскопическое исследование кристаллов, полученных при введении в систему оксидов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$ . При небольших содержаниях ионов  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  образуется однородный по составу тонкоиглочатый муллит. С увеличением содержания  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  кристаллы увеличиваются в размерах.



Рис. 56. Морфология кристаллов изоморфно замещенных муллитов:

*а* — мономинеральный тонконгольчатый муллит, ув. 4000; *б* — паразитные сферолиты на иглах муллита, ув. 8000

Установлено, что при введении в систему  $\text{Co}^{3+}$  и  $\text{Ni}^{3+}$  в количествах, больших одной формульной единицы, муллит не образуется.

Все кристаллы изоморфнозамещенных муллитов имеют нитевидную форму, их длина колеблется в пределах 50—300 мкм, диаметр 5—20 мкм. В зависимости от вводимого оксида изменялся цвет конечного продукта (табл. 50). Примеси (менее 10 %) представлены корундом и тридимитом.

### Утилизация тетрафторида кремния

Одна из важнейших проблем синтеза муллита описанным выше способом — утилизация  $\text{SiF}_4$  (количество выделяющегося  $\text{SiF}_4$  колеблется от 15,5 до 52,3 % от массы загружаемой шихты), обладающего токсичным действием. В связи с высокой активностью фторидов возникает необходимость защиты окружающей среды от их воздействия.

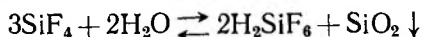
В литературе [12] имеется много данных по методам очистки и переработки фторсодержащих газов при производстве фосфорных удобрений. Фтористые соединения извлекаются из газовой фазы

Таблица 50

Оптические характеристики изоморфнозамещенных муллитов

Формула	Показатели преломления		Цвет
	$n_p$	$n_g$	
$\text{Al}_{5,6}\text{V}_{0,4}\text{Si}_2\text{O}_{13}$	1,656	1,670	Кремовый
$\text{Al}_{5,6}\text{Cr}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_{12}$	1,649	1,666	Розовый
$\text{Al}_{5,6}\text{Mn}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_{12}$	1,646	1,666	Коричневый
$\text{Al}_{5,6}\text{Fe}_{0,2}\text{Si}_2\text{O}_{12}$	1,648	1,666	Серый
$\text{Al}_{5,2}\text{Co}_{0,8}\text{Si}_2\text{O}_{12}$	1,652	1,668	Синий
$\text{Al}_{5,4}\text{Ni}_{0,6}\text{Si}_2\text{O}_{12}$	1,650	1,667	Аквамаринный

водой или растворами щелочей. Тетрафторид кремния реагирует с водой по реакции

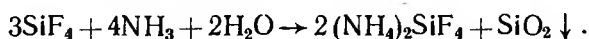


с образованием 8—10 %-ного раствора кремнефтористоводородной кислоты и неактивного кремнегеля. Кроме воды, в качестве абсорбента применяют аммиачные растворы с получением кремнефтористого или фтористого аммония:



Содержание поступающих на абсорбцию газов составляет 20—40 мг/м<sup>3</sup>. В связи с тем что при абсорбции тетрафторида кремния выделяется кремнегель, применяют такие абсорберы, в которых не происходит отложение осадка. Это механические абсорберы с разбрызгивающими валками лопастного типа, полые скрубберы, скрубберы Вентури, в редких случаях насадочные башни [12].

Описан способ улавливания  $\text{SiF}_4$  путем взаимодействия с газобразным аммиаком:

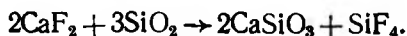


Продукты реакции улавливают с помощью мешочных фильтров. Осадок обрабатывают водой, извлекая кремнефтористый аммоний, а кремнегель отделяют фильтрацией [12]. Для санитарной очистки фторсодержащих газов в основном используется известковое молоко.

Большой практический интерес представляет взаимодействие  $\text{SiF}_4$  с водяным паром при высоких температурах. В этих условиях возможно получение HF за счет разрыва связи Si—F. Тетрафторид кремния термодинамически устойчив. Средняя энергия разрыва связи Si—F составляет  $594 \pm 8$  кДж, энтальпия его образования  $\Delta H_{298}^0 = 1,616$  кДж/моль, энтропия  $\Delta S_{298}^0 = 291,7$  Дж/(моль·К); теплоемкость  $C_p^{298} = 73,628$  Дж/(моль·К), температура сублимации  $\text{SiF}_4$ —95 °C [12].

Пиролиз  $\text{SiF}_4$  по схеме  $\text{SiF}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SiO}_2 + 4\text{HF}$  привлек внимание исследователей в связи с возможностью одновременного получения диоксида кремния и фтористого водорода. Однако практическое воспроизведение процесса сопряжено с трудностями. Низкое значение константы равновесия этой реакции, выраженное уравнением  $\lg K_p = 5,547 - 6383/T$ , свидетельствует о необходимости для получения безводного фтористого водорода весьма высоких температур.

В литературе описан метод переработки фторсодержащих соединений методом высокотемпературного гидролиза [12]. При обработке материалов, содержащих  $\text{CaF}_2$  и  $\text{SiO}_2$ , парами воды при температуре 1000 °C происходит реакция





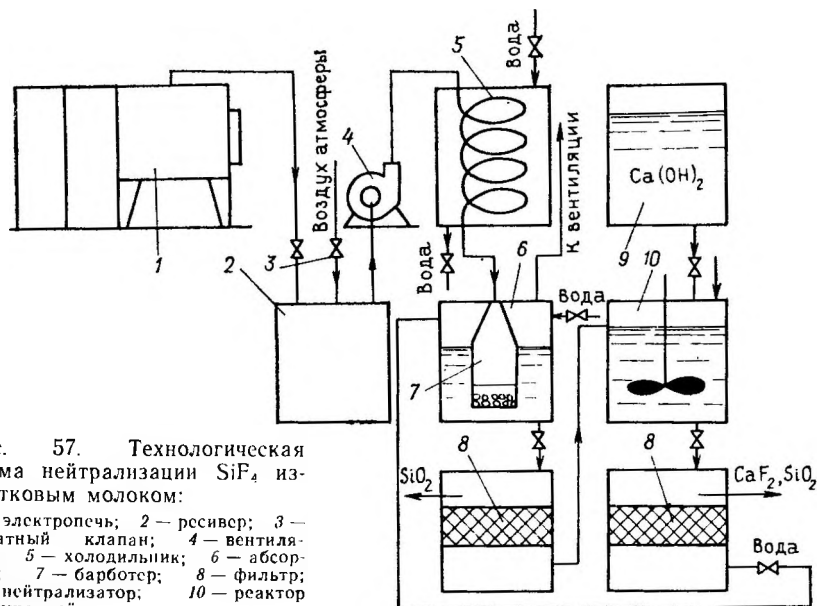
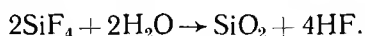


Рис. 57. Технологическая схема нейтрализации  $\text{SiF}_4$  известковым молоком:  
 1 — электропечь; 2 — ресивер; 3 — обратный клапан; 4 — вентилятор; 5 — холодильник; 6 — абсорбер; 7 — барботер; 8 — фильтр; 9 — нейтрализатор; 10 — реактор с мешалкой

При температуре  $1300^\circ\text{C}$  взаимодействие протекает достаточно интенсивно, а при  $1450^\circ\text{C}$  заканчивается через 3—5 мин. При повышении температуры  $\text{SiF}_4$  гидролизует по реакции

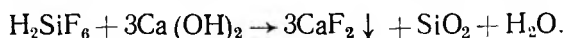


Диссоциация заметна при  $2200^\circ\text{C}$ :  $\text{SiF}_4(\text{г}) = \text{SiF}_3(\text{г}) + \text{F}(\text{г}) + 947,34 \text{ кДж}$ . Установлено, что при  $1400\text{—}1700^\circ\text{C}$  возможно получение газовых смесей, содержащих 33—50 % HF при степени превращения  $\text{SiF}_4 > 99\%$ . При  $\text{H}_2\text{O}$ :  $\text{SiF}_4$  от 7,8 до 30,0 степень превращения  $\text{SiF}_4$  практически не зависит от концентрации  $\text{H}_2\text{O}$ , а определяется только температурой и временем контакта реагентов.

В [12] упоминается метод переработки  $\text{SiF}_4$  при  $800\text{—}1000^\circ\text{C}$  с гидролизацией в токе водяного пара с образованием  $\text{SiO}_2$  и HF.

Разработанная схема удаления из электропечи и последующей нейтрализации тетрафторида кремния основана на известной реакции с известковым молоком (рис. 57).

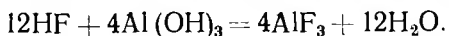
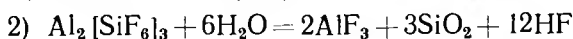
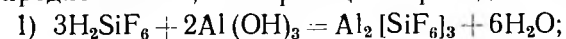
Отвод и нейтрализация  $\text{SiF}_4$  проводятся следующим образом. Из печи 1 горячий газ  $\text{SiF}_4$  в смеси с воздухом поступает в ресивер 2, откуда под избыточным давлением подается в абсорбер 6, где происходит его поглощение водой с образованием кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  и оксида кремния. Очищенный от  $\text{SiF}_4$  воздух выводится в атмосферу. Из раствора удаляется осажденная кремнекислота, а раствор поступает в нейтрализатор (10) с гидроксидом кальция, где происходит реакция



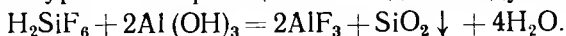
Фтористый кальций и диоксид кремния, выпавшие в осадок, отделяются на фильтре 8, а раствор, отвечающий санитарным нормам, сливается в канализационную систему.

Все описанные выше методы нейтрализации  $\text{SiF}_4$  приводят, в конечном счете, к получению продуктов, которые не могут быть использованы вторично при синтезе муллита. Однако существуют процессы переработки  $\text{SiF}_4$ , в результате которых получают фторид алюминия и оксид кремния, т. е. исходные компоненты, входящие в состав шихты для синтеза муллита. Наиболее перспективным представляется процесс переработки кремнефтористоводородной кислоты  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , образующейся при поглощении  $\text{SiF}_4$  водой, путем ее взаимодействия с гидроксидом алюминия [12].

Авторы предположили, что реакция проходит в две стадии:



Суммарное уравнение реакции выглядит следующим образом:



На первой стадии, которая происходит в течение 1—3 мин при температуре кислоты 50—90°C, нейтрализуется 30 % всех титрируемых щелочью ионов водорода, а на второй, которая протекает в десятки раз медленнее первой, — остальные 70 %. Значение pH суспензии вначале резко увеличивается, а затем (на второй стадии) остается практически постоянным, так как разрушение ионов  $\text{SiF}_6^{2-}$  не вызывает его изменения. Установлено, что поверхность гидроксида алюминия оказывает катализирующее действие на процесс разложения  $\text{Al}_2[\text{SiF}_6]_3$ ; степень разложения  $\text{Al}_2[\text{SiF}_6]_3$  зависит от температуры раствора, времени разложения, количества и качества введенного в раствор гидроксида алюминия.

Для промышленного получения фторида алюминия используется кремнефтористоводородная кислота (12—16 %-ная). Уменьшение концентрации кислоты ниже 12 % вызывает образование активного диоксида кремния, что ухудшает процессы фильтрации и отмывки осадка. Повышение концентрации кислоты более 16 % может привести к кристаллизации фторида алюминия и потере его со шлаком при фильтрации [12].

Процесс получения фторида алюминия — периодический, что объясняется метастабильностью образующихся растворов. В реакторе кислота нагревается острым паром до температуры 80—90°C при непрерывном перемешивании. Продолжительность нагревания составляет 15—20 мин. После достижения установленной температуры кислоты поступление пара прекращается, и в течение 15—20 мин в реактор подают гидроксид алюминия. К концу реакции свободная кислотность составляет 0,5—3 г/л.

Взаимодействие  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  с гидроксидом алюминия — эндотермический процесс; к концу его температура суспензии достигает

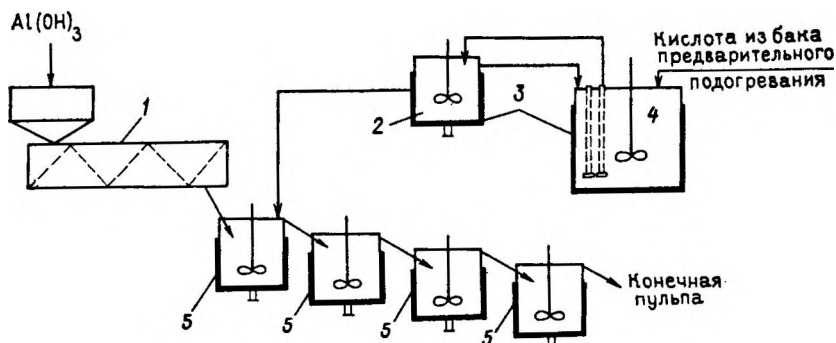


Рис. 58. Технологическая схема получения  $\text{AlF}_3$  в непрерывном режиме:  
1 — шнековый пнталель; 2 — бак постоянного уровня; 3 — электрообогрев; 4 — подогреватель; 5 — реактор

95—99 °С. Понижение температуры процесса приводит к увеличению продолжительности реакции, потерям алюминия вследствие неполного взаимодействия, замедлению фильтрации за счет образования диоксида кремния с развитой удельной поверхностью.

Процесс гидролиза ведут при интенсивном перемешивании, его продолжительность после загрузки  $\text{Al}(\text{OH})_3$  составляет 18—22 мин. Степень превращения гидроксида алюминия — 95 %. Полученную в реакторе суспензию направляют на ленточный вакуум-фильтр. Осадок диоксида кремния промывают на фильтре дважды противотоком, вторая промывка проводится горячей водой (60 °С). Первая промывочная вода присоединяется к основному фильтрату. Отфильтрованный и промытый диоксид кремния направляют в бункер. Пересыщенный раствор фторида алюминия, полученный при смешении фильтрата и первой промывной воды, содержит около 8,0 %  $\text{AlF}_3$ . Раствор направляют на кристаллизацию фторида алюминия. Первые кристаллы фторида алюминия выделяются в форме твердых растворов  $\text{AlF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{AlF}_3 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ . Кристаллизация фторида алюминия протекает непрерывно или периодически в каскаде кристаллизаторов при перемешивании. Температура кристаллизации 81—90 °С, продолжительность пребывания суспензии в каждом кристаллизаторе 1 ч. Для улучшения кристаллизации в первый кристаллизатор добавляют затравку в виде пульпы кристаллов фторида алюминия в количестве примерно 50 кг/м<sup>3</sup> исходного раствора фторида алюминия. Степень кристаллизации фторида алюминия из раствора приближается к 70—75 %.

После кристаллизации образующаяся суспензия фторида алюминия подается на барабанный вакуум-фильтр, затем сушится в трубе-сушилке или сушилке кипящего слоя. Материал после трубы-сушилки улавливается в циклонах. Отходящие газы подвергаются мокрой очистке в скруббере, далее направляются на очистку от  $\text{HF}$  и  $\text{SiF}_4$  маточным раствором фторида алюминия и

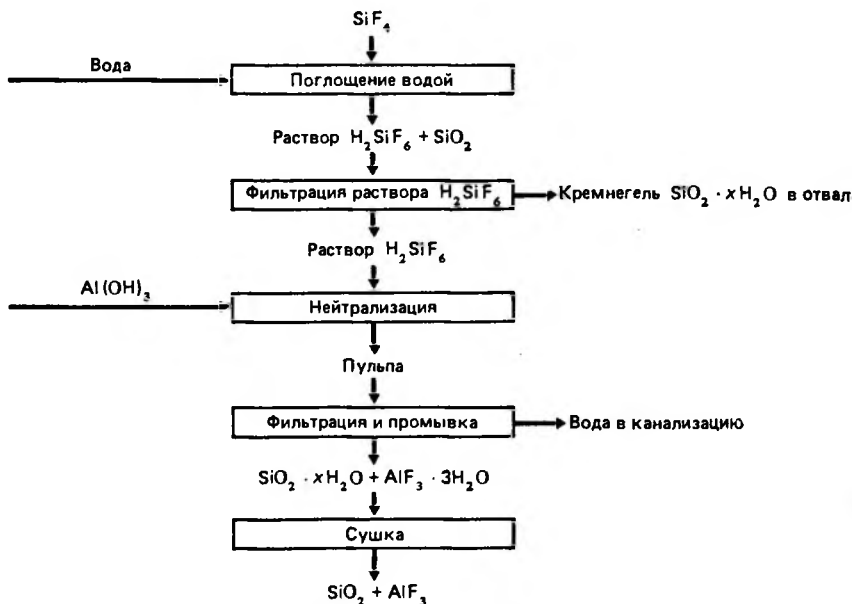


Рис. 59. Схема совместного осаждения  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$

выбрасываются в атмосферу. Этот способ очистки обеспечивает содержание вредных выделений в пределах санитарных норм.

Описаны [12] модельные опыты по взаимодействию с гидроксидом алюминия в непрерывном режиме. Схема этой установки представлена на рис. 58. Результаты опытов показали возможность получения раствора  $\text{AlF}_3$  без заметной кристаллизации во время прохождения реакционной массы по реакторам. В ходе эксперимента температуру в реакторах поддерживали равной 78—93°C, избыток 10 %-ной  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  кислоты составил 9,6—12,2 % от стехиометрически рассчитанного количества. Продолжительность пребывания суспензии в каждом реакторе 6—7 мин.

Таким образом, в результате длительного многоступенчатого процесса из  $\text{SiF}_4$  получают отдельно  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , пригодные в качестве исходных компонентов для синтеза муллита, что позволяет создать замкнутую безотходную технологию.

Совместное осаждение  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$  достигается следующим образом: при гидролизе  $\text{SiF}_4$  образуются кремнегель и раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ . Раствор  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  подвергается фильтрованию и затем нейтрализуется гидроксидом алюминия в одной емкости, а осадок кремнегеля направляется в отходы (рис. 59). Образующаяся осаждаемая смесь  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$  имеет постоянное количественное соотношение и может быть легко скорректирована до любого состава шихты. Предложенная схема совместного осаждения  $\text{AlF}_3$  и  $\text{SiO}_2$  намного упрощает известный технологический процесс.

## Часть II

# ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫЕ ГРАНАТЫ, КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ

### Глава 4

## СИНТЕЗ ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВОГО ГРАНАТА

Со времени первого получения иттрий-алюминиевого граната (ИАГ) Х. С. Йодером и М. Л. Кейтом в 1951 г., а особенно после обнаружения Дж. Е. Джузисом в 1964 г. у этого граната с примесью неодима генерационных свойств, по вопросам выращивания и исследования различных физических характеристик кристаллов ИАГ опубликованы сотни работ.

В нашей стране в 1976 г. вышла из печати книга Х. С. Багдасарова, И. И. Карпова и Б. Н. Гречушникова [4], в которой авторы обобщили известные в то время сведения по кристаллической структуре, физическим параметрам и свойствам иттрий-алюминиевого граната, условиям и методам выращивания монокристаллов.

Высокий показатель преломления, твердость, хорошая полируемость обусловили широкое распространение ИАГ в качестве одного из синтетических заменителей алмаза как драгоценного камня. Ювелирные свойства ИАГ описываются во многих работах геммологов [6, 37].

В последние годы установлена перспективность использования кристаллов ИАГ, активированных некоторыми элементами, в ряде отраслей электронной техники.

Наиболее распространены расплавные методы выращивания большинства монокристаллов. Основное достоинство этих методов — возможность получения больших скоростей роста, недостижимых ни гидротермальным методом, ни методом выращивания из газовой фазы.

Монокристаллы гранатов иттрий-алюминиевого состава выращиваются в основном тремя расплавными методами: горизонтальной, вертикальной направленной кристаллизацией и Чохральского.

Настоящий раздел посвящен результатам многолетних работ по выращиванию кристаллов методами горизонтальной направленной кристаллизации и Чохральского и изучению некоторых свойств монокристаллов ИАГ и его разновидностей, содержащих в том или ином количестве изоморфно-замещенные примеси редких земель, переходных и ряда других элементов и используемых для ювелирных и технических целей. Эти работы были выполнены А. Г. Давыдченко, С. А. Смирновой и А. А. Шабалтаем. На отдельных этапах исследований в них принимали участие С. Ф. Ахметов, Е. В. Полянский, В. А. Нефедов.

## Метод горизонтальной направленной кристаллизации

Метод горизонтальной направленной кристаллизации (ГНК) представляет собой разновидность метода Бриджмена — Стокбаргера в горизонтальном варианте. Этот метод широко развит в нашей стране благодаря работам Х. С. Багдасарова и его коллег по созданию ростового оборудования и разработке технологий выращивания на нем крупных монокристаллов высокотемпературных соединений: иттрий-алюминиевого граната и корунда [3, 4, 5]. К достоинствам этого метода можно отнести возможность использования в качестве контейнерного материала молибдена — менее дорогостоящего и дефицитного по сравнению с иридием, применяемым в методе Чохральского; возможность получения крупных пластинообразных монокристаллов; относительную техническую и технологическую простоту исполнения. Основной недостаток метода ГНК — наличие контакта выращиваемого монокристалла с контейнером, с чем связано загрязнение расплава и возникновение в кристалле остаточных напряжений, трещин.

В настоящем разделе будут рассмотрены некоторые результаты работ по выращиванию методом ГНК и исследованию монокристаллов иттрий-редкоземельно-алюминиевых гранатов для ювелирных целей и для акустоэлектроники.

### *Оборудование*

Выращивание монокристаллов граната методом ГНК осуществлялось на серийных установках «Протон-1» и СГВК (горизонтальная вакуумная колпаковая электропечь сопротивления). Основные конструктивные элементы в них следующие: кристаллизационная камера с механизмом перемещения контейнера, нагревательная система и блок управления. Электропечь СГВК отличается от установки «Протон-1» в основном большим размером ростовой камеры, обеспечивающим возможность выращивания кристаллов массой до 2 кг, и более совершенной системой управления.

Одно из основных условий выращивания высококачественных кристаллов — прецизионное управление температурой в зоне роста. Существуют активные (прямой контроль) и пассивные (косвенный контроль) системы контроля температуры. К первым относятся системы с термopарами и пирометрами, ко вторым — системы контроля по напряжению, току или мощности электропитания, подаваемого на нагреватель. В настоящее время не известно примеров реализации систем прямого контроля температуры в зоне роста на промышленном оборудовании по выращиванию высокотемпературных монокристаллов методом ГНК. На установках «Протон-1», СГВК, а также «Сапфир-2М» контроль и стабилизация температуры осуществляются по напряжению. Источник питания нагревателя в автоматическом режиме представляет собой стабилизатор напряжения. Недостаток этой схемы заключается в том, что при коротком замыкании нагревателя на корпус установки ток на выходе стабилизатора неконтролируемо возра-

стает, и силовые вентили (тиристоры и диоды) выходят из строя. Кроме того, нестабильность контактов в цепи нагревателя приводит к колебанию напряжения непосредственно на нагревателе, что ведет к нестабильности температуры в зоне роста. Указанные недостатки устраняются при переоборудовании существующей на установках «Протон» и СГВК системы автоматического регулирования электропитания на другую систему по схеме стабилизации тока. В этом случае при коротком замыкании сила тока на выходе стабилизатора не изменяется, а напряжение падает. Силовые вентили перегрузок не испытывают. Устраняется также отрицательное влияние нестабильности контактов в цепи источник — нагреватель. В связи с этим повышается точность поддержания мощности на нагревателе, а следовательно, и температуры в зоне нагрева.

Группой исследователей под руководством Х. С. Багдасарова разработана более совершенная система автоматического регулирования температуры в зоне роста кристалла на установке «Сапфир», основанная на стабилизации мощности электропитания на базе цифровой техники с использованием мини-ЭВМ и стандартных модулей типа КАМАК. Быстродействующая стабилизация электропитания установки позволяет предотвратить быстрые скачки напряжения на нагревателе и, как следствие, термоудары, приводящие к появлению механических напряжений, выпадению инородной фазы, повысить оптическое качество кристаллов. С использованием этой системы в Физическом институте имени П. Н. Лебедева АН СССР (ФИАН) были выращены кристаллы ИАГ с молярной долей неодима 0,5—0,7 %, размером  $2,0 \times 8,0 \times 15,0$  см, с уровнем остаточных напряжений  $\sigma = 1,8$  МПа.

Наряду с контролем температуры в зоне роста большое значение имеет информация о других условиях и явлениях в условиях ГНК: градиенты температуры, ширина зоны расплава, положение границы кристалл — расплав и др.

Х. С. Багдасаровым [3] разработана система автоматического контроля границы расплав — кристалл при ГНК, которая позволяет автоматически определять скорость роста или расплавления кристалла. Главная рабочая часть системы — лазерный локатор. Метод основан на различии положения поверхности расплава и кристалла: поверхность расплава всегда горизонтальна, поверхность кристалла имеет некоторый наклон, обусловливаемый массопереносом, причины которого рассмотрены У. Г. Пфаном. Следует подчеркнуть, что данным методом определяется положение не собственно границы кристалл — расплав, а только линии ее выхода на поверхность.

Очень интересны сведения о возможности определения методом звукового эха появления трещин в кристалле в процессе его выращивания.

Выпускаемые промышленностью установки по выращиванию высокотемпературных монокристаллов методом ГНК требуют охлаждения водой с жесткостью не более 3,5 мг/л при содержании

нерастворимых солей не более 0,05 мг/л. Вода из городского водопровода, как правило, не соответствует этим требованиям.

В целях обеспечения ростовых установок охлажденной водой необходимого качества, а также сокращения потерь водопроводной воды разработана автономная двухконтурная система оборотного водоохлаждения. Внутренний контур, заполненный дистиллированной водой или конденсатом, включает ростовую аппаратуру с ротаметрами, приемную емкость, насосы (основной и резервный), внутреннюю полость теплообменника типа ПН-56-16-14-4-1 и трубопроводы из нержавеющей стали. Внешний контур состоит из одной или нескольких пленочных вентиляторных градирен ГПВ-160, насосов, внешней полости теплообменника и трубопроводов из черных металлов. Опыт эксплуатации системы с одной градирней показал, что в летних условиях при температуре воздуха  $+30^{\circ}\text{C}$  она обеспечивает нормальную работу установок суммарной мощностью 250—300 кВт, зимой 500 кВт.

Для технологического процесса имеет существенное значение стабилизация расхода и температуры воды, охлаждающей установки. В связи с этим внутренний контур системы оборотного водоохлаждения выполнен без разрыва трубопроводов, т. е. без свободного слива воды на выходе из ростовой установки; на каждой ветви водяного истока установок монтируется ротаметр типа РМ-4, который позволяет стабилизировать расход воды по цепям в течение цикла выращивания и по каждому циклу.

Использование двухконтурной системы оборотного водоохлаждения ростовых установок позволило не только повысить качество выращиваемых кристаллов, резко сократить расход воды, но также существенно увеличить надежность и продолжительность безаварийной работы установок.

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

Одной из специфических особенностей процесса выращивания монокристаллов ИАГ из расплава является термическая диссоциация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и испарение продуктов диссоциации. При высоких температурах происходит диссоциация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на ряд газообразных компонентов:  $\text{Al}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2$ ,  $\text{O}$ . По данным И. С. Куликова, основными компонентами диссоциации от 1000 К и выше являются одноатомные газы — кислород и алюминий. С повышением температуры увеличивается концентрация субоксидов алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{AlO}$  и при 3000 К достигает 10 %. Концентрация полимера  $\text{Al}_2\text{O}_2$  не превышает 1 %, менее 1 % содержится также  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Влияние процесса диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на процессы роста алюминийсодержащих гранатов рассматривалось многими исследователями. При диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  некоторая часть газообразных продуктов задерживается в расплаве. При росте кристалла пузырьки газа сначала оттесняются фронтом кристаллизации, а затем, когда их накапливается много, происходит массовый захват с образованием зоны с высоким содержанием включений.



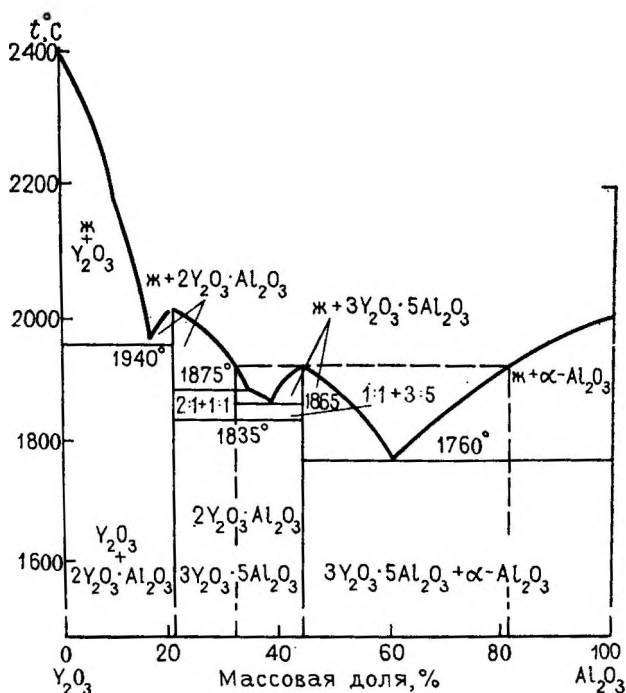


Рис. 60. Диаграмма состояния  $Y_2O_3$ — $Al_2O_3$  [33]

Расплав очищается от газовых компонентов. В процессе дальнейшей кристаллизации образуется зона с меньшим количеством газовых включений. Этим объясняется тонкая зональность, наблюдаемая в кристаллах рубина и, очевидно, граната.

Диссоциация и испарение  $Al_2O_3$  при выращивании кристаллов ИАГ способствуют обогащению расплава оксидом иттрия, упругость паров которого значительно ниже, чем паров оксида алюминия. Если исходный состав шихты соответствует ИАГ, то в результате нарушения стехиометрии образуется сверхстехиометрический избыток оксида иттрия. В условиях слабой диссоциации  $Al_2O_3$  этот избыток оттесняется фронтом кристаллизации к хвостовой части лодочки. Отклонение от стехиометрии имеет предел, за которым избыточный компонент не оттесняется, а образуется обогащенная этим компонентом новая фаза. В результате прогрессивного обогащения расплава оксидом иттрия по мере продвижения фронта кристаллизации в хвостовой части кристаллизуется зона, сложенная монокристаллическим гранатом с большим количеством включений перовскитовой фазы — алюмината иттрия, имеющего состав  $YAlO_3$  ( $Y_2O_3 \cdot Al_2O_3$ ).

Обогащение расплава оксидом иттрия согласно диаграмме плавкости (рис. 60), предложенной Н. А. Тороповым с сотрудниками, приводит к снижению температуры кристаллизации рас-

плава и изменению его состава в сторону эвтектики. Следовательно, образование поликристаллического агрегата граната и алюмината можно объяснить кристаллизацией эвтектического состава при температуре 1865 °С, т. е. на 65° ниже температуры кристаллизации ИАГ.

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

При недостатке  $Al_2O_3$  можно наблюдать скопление алюмината иттрия также в виде зон, соответствующих положению фронта кристаллизации. Образование таких зон можно объяснить кинетическими факторами. Согласно существующим представлениям, перед фронтом кристаллизации имеется неподвижный пограничный слой расплава (диффузионный слой), через который примеси, не входящие в состав кристалла и отталкивающиеся фронтом кристаллизации, диффундируют от фронта кристаллизации обратно в расплав. При скорости кристаллизации, близкой к скорости диффузии примеси через неподвижный слой расплава, кристалл не захватывает механические примеси. Если же скорость кристаллизации выше скорости указанной диффузии примеси (в нашем случае сверхстехиометрического избытка оксида иттрия), то последний накапливается перед фронтом кристаллизации. Состав расплава ИАГ смещается в сторону алюмината иттрия и происходит кристаллизация последнего. В кристалле образуется зона поликристаллического агрегата. Вслед за этим выделяется зона чистого ИАГ до нового обогащения расплава оксидом иттрия.

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

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

Для компенсации потерь  $Al_2O_3$  при выращивании кристаллов граната в состав исходной шихты добавляется сверхстехиометрический избыток оксида алюминия, количество которого устанавливается эмпирическим путем и корректируется после каждого цикла выращивания.

Ориентировочно о необходимом количестве избытка оксида алюминия можно судить по разнице масс исходной шихты и продукта ее кристаллизации. На установке СГВК избыток  $Al_2O_3$  составляет 20—30 г. Превышение оптимальной сверхстехиометрической добавки оксида алюминия также ведет к образованию в хво-

сте кристалла непрозрачной зоны граната, но в этом случае за счет многочисленных включений  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Механизм образования такой зоны подобен описанному выше для случая с избытком оксида иттрия.

Кроме прямого влияния диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на характер кристаллизации расплава гранатового состава, она отрицательно сказывается на качестве выращиваемого кристалла из-за взаимодействия продуктов диссоциации с материалом контейнера, экранов, нагревателя и загрязнения расплава продуктами этого взаимодействия. В результате указанного взаимодействия образуются газообразные оксиды металлов:  $\text{MeO}_2$  и  $\text{MeO}_3$ . В случае низкого вакуума в рабочей камере установки указанные оксиды, как и продукты диссоциации  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , не удаляются полностью из камеры и частично захватываются расплавом. В расплаве граната, характеризующемся резко восстановительными свойствами, происходит восстановление оксидов металлов до металлического состояния и образование включений металлических частиц в растущем кристалле. Значительное различие в коэффициентах линейного расширения ИАГ, вольфрама и молибдена приводит на стадии охлаждения кристалла к образованию в нем вокруг указанных металлических включений напряжений, которые нередко разряжаются в виде трещин.

По представлению Б. Кокейна и Б. Лента [41], кристаллы перовскита и  $\alpha$ -глинозема могут образоваться из расплава шихты граната. Образование двухфазного слитка, противоречащее равновесной фазовой диаграмме  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ , наблюдалось этими исследователями при больших переохлаждениях расплава ИАГ (на  $250\text{—}260^\circ$  ниже температуры кристаллизации граната).

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

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

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

В настоящее время характер конвекции расплава в лодочке



Рис. 61. Схема распределения потоков в горизонтальной лодочке с горизонтальным градиентом температуры по данным модельного опыта с прозрачной жидкостью [18]

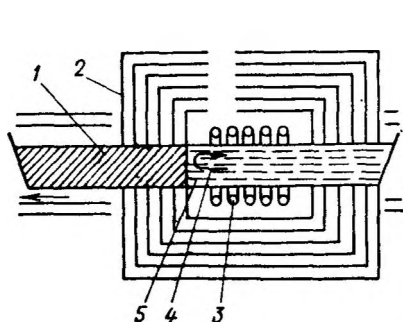


Рис. 62. Принципиальная схема выращивания кристаллов ИАГ методом ГНК [4]:

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

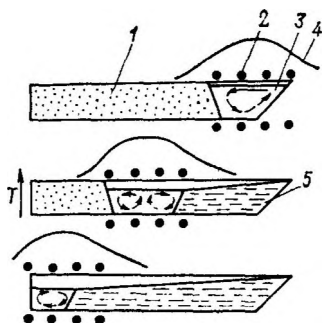


Рис. 63. Стадии кристаллизации и направления конвективных потоков в расплаве при выращивании монокристаллов методом ГНК:

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

при выращивании кристаллов методом ГНК изучен далеко недостаточно. В ряде работ рассматриваются результаты экспериментального изучения конвекции жидкости в горизонтальном сосуде с градиентом температуры вдоль сосуда [18].

При градиенте температуры около  $30^\circ\text{C}/\text{см}$  потоки по большей части имеют турбулентный характер (рис. 61). На схеме выращивания ИАГ методом ГНК (рис. 62) Х. С. Багдасаровым и др. [4] показано предполагаемое направление конвективных потоков в лодочке: вдоль дна от горячей зоны к холодной, затем подъем к поверхности и движение у поверхности от холодной зоны к горячей.

Анализ имеющихся данных позволил представить возможную схему движения конвективных потоков в ином виде. При выращивании монокристаллов методом ГНК на установках типа СГВК, «Протон», «Сапфир» ширина зоны плавления составляет около  $1/3$  длины лодочки. В соответствии с этим конвекция в расплаве на различных стадиях прохождения лодочки через зону плавления, вероятно, имеет характер, подобный изображенному на рис. 63. Температура у дна лодочки, очевидно, ниже, чем у поверхности, за счет теплоотвода через «корыто» и волокушу (соответственно фронты плавления и кристаллизации немного наклонены,

как на рис. 62, согласно положению изотерм). В связи с этим конвективные потоки расплава должны двигаться вдоль поверхности расплава от зоны нагрева к зоне кристаллизации, где они охлаждаются. Затем они, вероятно, опускаются ко дну и движутся в обратном направлении. В наиболее горячей зоне вследствие уменьшения плотности расплав поднимается к поверхности.

### *Выращивание кристаллов для ювелирных целей*

В 70-е годы в качестве ювелирных камней широко использовались искусственные гранаты на основе оксидов иттрия и алюминия. С природными гранатами их роднит только структура. Плотность (4,55—6,69 г/см<sup>3</sup>), показатель преломления (1,835—1,879) и твердость по Моосу (8,5) искусственных гранатов выше, чем природных. Существенна разница и в окраске. Чистый ИАГ — бесцветный; примеси различных редкоземельных, переходных и других элементов позволяют получать кристаллы розового, желтого, зеленого, синего и других цветов.

Иттрий-алюминиевый гранат розового цвета получается при введении в его состав эрбия, который входит в структуру кристаллической решетки путем замещения иттрия. Экспериментами по получению серий смешанных иттрий-эрбий-алюминиевых гранатов от чистого ИАГ до эрбий-алюминиевого граната (ЭАГ) показан их полный изоморфизм. Это объясняется одинаковой степенью окисления и близостью ионных радиусов иттрия и эрбия, находящихся в структуре граната в восьмерной координации.

Во ВНИИСИМСе в 1974 г. на основе методики, разработанной в Институте кристаллографии (ИК) АН СССР, была завершена разработка промышленной технологии выращивания монокристаллов иттрий-алюминиевого граната с эрбием на установках «Протон-1» со средним выходом ювелирного материала с одного цикла 0,315 кг. В 1975 г. была разработана и внедрена в промышленное производство технология выращивания ювелирного граната розового цвета на установках типа «Сапфир-1М» со средним выходом кондиционного сырья за цикл 0,950 кг. В последующие годы в результате совершенствования технологии выход пригодного для огранки материала превысил 1 кг.

Основные моменты технологии выращивания монокристаллов граната розового цвета для ювелирных целей заключаются в следующем.

Для синтеза монокристаллов ИАГ розового цвета исходными материалами являются оксиды: 1) алюминия марки ТУ 48-42-43-70 в виде керамических резцов (возможно использование рубина, лейкосапфира — отходов ювелирной промышленности, 2) иттрия марки ЦМТУ 05-160-69 в виде порошка, 3) эрбия марки ТУ 48-4-199-72.

В связи с малой плотностью исходной шихты для выращивания достаточно крупных монокристаллов необходимо предварительное сплавление материала.

По методике, разработанной в ИК АН СССР, перед кристаллизацией монокристаллов граната проводится предварительное сплавление прокаленных оксидов в стехиометрическом составе граната соотношений. Сплавление осуществляется на ростовых установках в контейнерах из молибдена МЧВП (толщина листа 0,03 см, длина до 30,0 см) со скоростью протяжки 80 мм/ч. Цикл сплавления со всеми подготовительными работами на установке составляет около 10 ч.

Этот метод подготовки шихты имеет ряд недостатков. Во-первых, используется ростовое оборудование не по прямому назначению, что снижает общую производительность его. Во-вторых, уже на стадии подготовки шихты происходит ее загрязнение молибденом, вольфрамом, которые ухудшают оптическое качество выращиваемых кристаллов и обуславливает их повышенную трещиноватость и пр. В-третьих, имеет место расход молибденового листа.

В целях устранения указанных недостатков процесса подготовки шихты для кристаллизации монокристаллов граната во ВНИИСИМСе была разработана технология сплавления шихты на установке с гарнисажным методом плавления (типа «Кристалл-401»). Сущность этого метода заключается в плавлении электропроводного вещества токами высокой частоты в водоохлаждаемом контейнере («холодный» тигель). За счет интенсивной теплоотдачи на границе расплав — контейнер сохраняется тонкий слой нерасплавленного материала, так называемый гарнисажный слой. Этот метод, благодаря работам сотрудников ФИАН под руководством А. М. Прохорова и В. В. Осико, нашел применение в области выращивания фианитов — монокристаллов стабилизированного кубического диоксида циркония с температурой плавления около 2800 °С.

Токами высокой частоты, как известно, могут быть нагреты только электропроводные материалы. Порошки оксидов являются диэлектриками. Однако в расплавленном состоянии они становятся электропроводными. Следовательно, для плавления диэлектрика необходимо создать в нем изначальный очаг расплава. Этот очаг может быть создан различными способами. Наиболее удобен разогрев оксидов с помощью стартового металла. Обычно применяется металл, оксид которого входит в состав шихты. Так, для плавления шихты, содержащей  $Al_2O_3$ , используется металлический алюминий. В порошок шихты в контейнере укладываются кусочки металла или алюминиевая фольга и включается ВЧ генератор. В высокочастотном поле «стартовый» металл расплавляется и вызывает плавление шихты. Далее образовавшийся расплав принимает на себя энергию ВЧ поля, и постепенно вся шихта, кроме гарнисажного слоя, расплавляется.

Технология сплавления шихты иттрий-алюминиевого граната розового цвета заключается в следующем. Порошки исходных оксидов иттрия, алюминия и эрбия смешиваются в стехиометрическом соотношении и тщательно перемешиваются в смесителе. Смесь оксидов загружается в контейнер, вкладывается стартовый

металл в виде двух пластинок из алюминиевой фольги массой около 12,0 г каждая, расположенных в шихте на расстоянии 1 см друг под другом по оси тигля на уровне индуктора. Контейнер с шихтой вводится в индуктор и включается ВЧ нагрев. В течение 5—10 мин происходит полное плавление загруженной порции шихты. По мере плавления шихты дополнительно подсыпается материал постепенно дозами по 0,5—0,6 кг до заполнения контейнера. Расплав выдерживается при температуре плавления до полной гомогенизации. При отключении нагрева расплав кристаллизуется в мелкокристаллический гранат с некоторой примесью алюмината иттрия, образовавшегося в связи с частичной диссоциацией  $Al_2O_3$  и испарением продуктов диссоциации.

Весь цикл плавления шихты в количестве, соответствующем размеру тигля, занимает около 1 ч. Плотность образовавшегося материала около 3,3 г/см<sup>3</sup>. Он не гигроскопичен и может храниться в любых условиях влажности. Работа одной установки с гарнисажным способом плавления может обеспечить высококачественным сырьем работу нескольких сот ростовых установок. Внедрение данного способа подготовки шихты в производство монокристаллов ИАГ позволило увеличить годовую производительность установок по выращиванию кристаллов в 1,5—2 раза за счет увеличения числа циклов, выхода кондиционного материала с цикла, удлинения срока службы оснастки и в целом установок.

Описанная технология приготовления шихты универсальна при синтезе гранатов для ювелирных и технических целей, легированных оксидами с низкой упругостью пара, например, оксидами редких земель и элементов III и IV групп Периодической системы элементов Д. И. Менделеева (скандий, гафний, цирконий). Приготовление шихты с легколетучими легирующими добавками, например с оксидами ванадия, имеет некоторые технологические особенности, о которых пойдет речь в соответствующих разделах.

Качество выращиваемых кристаллов зависит от многих факторов: характера температурного поля в зоне роста кристалла, режима цикла кристаллизации, атмосферы в рабочей камере и ряда других.

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

При длительной работе нагреватель, волокуша и корыто деформируются, что мешает движению лодочки через зону нагрева. Правка корыта проводится путем нагрева его в пламени газовой горелки до темно-красного каления и последующего сжатия его двумя пластинами.

Правка нагревателя осуществляется в установке под передвижной вытяжной вентиляцией. При поднятом колпаке и отсутствии экранов вольфрамовый нагреватель доводится до белого свечения, затем система нагрева выключается и с помощью специальных крюков форма нагревателя быстро исправляется. Для удаления с поверхности нагревателя образовавшихся на воздухе оксидов вольфрама проводится отжиг его при полном сборе «домика» в условиях глубокого вакуума в течение 3 ч путем пропускания тока 700 А, 15 В.

Один из главных дефектов выращиваемых кристаллов — нормальное механическое напряжение, которое вызывается неоднородностью температурного поля во время роста (термоупругие напряжения) и дефектами реальной структуры кристалла: макро- и микровключениями, дислокациями, неравномерным распределением примеси и др. [4]. Для уменьшения термоупругих напряжений необходимо уменьшение величин температурных градиентов в зоне роста и охлаждения кристалла, достижение возможно более вертикального положения изотерм и их приближения к плоскому виду и пр. [40]. С целью уменьшения горизонтальных температурных градиентов в кристалле в условиях ГНК с боков и торцов лодочки в корыто помещаются кассеты из молибденовых экранов. Приближение формы изотермы к плоской достигается за счет того, что под лодочку укладывается молибденовая проволока.

Напряжения в кристалле создаются в стадии охлаждения также из-за большой (в 2,5 раза) разности коэффициентов теплового расширения кристалла и лодочки. В связи с сильным сцеплением кристалла с лодочкой первый при охлаждении испытывает растягивающие усилия. Уменьшению величины этих усилий на единицу площади способствует увеличение объема кристалла и уменьшение толщины молибденового листа, идущего на изготовление лодочек.

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

Величина внутренних напряжений в монокристаллах граната во многом зависит от скорости охлаждения. Опыт работы показал, что наиболее оптимальная скорость охлаждения 80 К/ч. При большей скорости величина внутренних напряжений значительно увеличивается, меньшие скорости охлаждения не ведут к существенному снижению величины внутренних напряжений, зато удлиняют цикл кристаллизации, снижая производительность установки.

Для установки СГВК разработан следующий наиболее оптимальный режим цикла выращивания ИАГ с эрбием при вакуумной технологии (рис. 64): 1) создание в камере вакуума не менее 0,01 Па; 2) подъем температуры в камере путем повышения полной мощности нагревателя до 22 кВт; 3) сплавление шихты на скорости 80 мм/ч; 4) кристаллизация на скорости 8 мм/ч с одновременным увеличением полной мощности от 22 до 24 кВт; 5) сни-



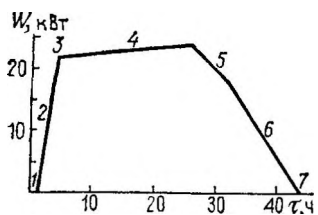


Рис. 64. Типовой режим работы электропечи СГВК при кристаллизации ИАГ: 1 — создание вакуума; 2 — подъем режима; 3 — сплавление; 4 — кристаллизация; 5 — медленное снижение; 6 — ускоренное снижение; 7 — охлаждение кристалла

жение температуры путем уменьшения полной мощности с 24 до 18 кВт; 6) ускоренное снижение полной мощности с 18 кВт до 0.

На пятом этапе после снижения температуры нагревателя лодочка с кристаллом возвращается в зону нагрева и устанавливается по центру нагревателя.

Выращенные по указанной технологии лучшие монокристаллы граната имеют напряжения, соответствующие значениям 5,2—5,8 МПа. Повторный нагрев кристаллов до температуры 900 К с последующим охлаждением со скоростью 2 К/мин позволяет уменьшить величину напряжений до 3,2 МПа.

Повышенный спрос на ювелирные камни зеленого цвета вызвал необходимость разработки технологии выращивания зеленых монокристаллов ИАГ. Известно, что ИАГ зеленого цвета можно получить изоморфным замещением ионов  $Al^{3+}$  ионами хрома или ванадия.

В связи с высокой упругостью паров  $Cr_2O_3$  и  $V_2O_5$  (0,1—0,001 Па) выращивание кристаллов граната, активированного указанными оксидами, обычно ведется под давлением. Конструкция установок СГВК, «Сапфир» позволяет вести процесс выращивания в атмосфере инертного газа до 1 кПа. Основные особенности технологии выращивания монокристаллов ИАГ с хромом в аргоно-водородной среде, в отличие от вышерассмотренной технологии выращивания розового граната, заключаются в том, что процесс кристаллизации граната ведется в атмосфере аргон + водород (9 : 1) при давлении около 140 кПа. Камера наполняется указанной газовой смесью следующим образом. При вакууме порядка 0,001 Па рабочая камера заполняется аргоном до ~80 кПа. Затем напуском водорода давление поднимается до ~90 кПа и далее аргона — до 100 кПа. При подъеме температуры давление газа в камере возрастает. При повышении давления до 140 кПа избыток газа удаляется через игольчатый натекаль.

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

паке и отсутствии экранов. Игольчатый вольфрам быстро окисляется, после охлаждения нагревателя оксиды удаляются с помощью абразивной шкурки.

Относительно меньшая по сравнению с оксидом хрома упругость паров оксида ванадия позволяет выращивать монокристаллы граната с ванадием зеленого цвета в условиях вакуума. Однако при этом окраска кристалла примерно с середины начинается бледнеть и в хвостовой части кристалл получается совершенно бесцветным или слабо зеленоватым.

Для получения монокристаллов граната, почти полностью окрашенных ванадием или хромом в зеленый цвет, может быть использован закрытый трубчатый контейнер. Методика выращивания монокристалла в таком контейнере заключается в следующем.

Молибденовая трубка 5 (рис. 65) с приваренной носовой частью 6 промывается ацетоном и плотно набивается наплавленной шихтой бесцветного ИАГ с порошком оксида хрома или ванадия, молярная доля которых составляет 0,3 %. Заполненная труба закрывается крышкой 2 с Z-образным отверстием 1. Зазоры между крышкой и трубкой свариваются. Подготовленный контейнер помещается в «корыте» установки так, чтобы отверстие 1 находилось в крайнем верхнем положении. В кристаллизационной камере создается вакуум 0,005—0,01 Па. Благодаря Z-образному отверстию такой же вакуум образуется и в контейнере. Включается нагрев и температура на нагревателе поднимается до 1300 °С. Затем контейнер протягивается через зону нагрева со скоростью 80 мм/ч. При этом из контейнера удаляются все легколетучие при этой температуре компоненты. Далее контейнер вручную переводится в положение хвостовой частью к нагревателю и температура поднимается до 2100 °С. Вновь контейнер протягивается через зону нагрева со скоростью 80 мм/ч. В начале плавления шихты происходит герметизация контейнера благодаря закрытию Z-образного отверстия расплавом. Далее носик контейнера устанавливается под первым витком нагревателя и после 20-минутной выдержки ведется кристаллизация на скорости 8 мм/ч. В результате получают монокристаллы граната в форме усеченных вдоль главной оси цилиндров, интенсивно (кроме небольшой хвостовой зоны) окрашенные в зеленый цвет.

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

Более эффективна технология производства ИАГ зеленого цвета с ванадием в условиях вакуума с непрерывной подпиткой

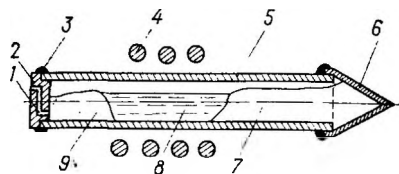


Рис. 65. Схема закрытого контейнера:

1 — отверстие в хвостовой крышке; 2 — хвостовая крышка; 3 — сварочный шов; 4 — витки нагревателя; 5 — цилиндрическая трубка; 6 — конусообразная носовая часть; 7 — кристалл; 8 — расплав; 9 — шихта

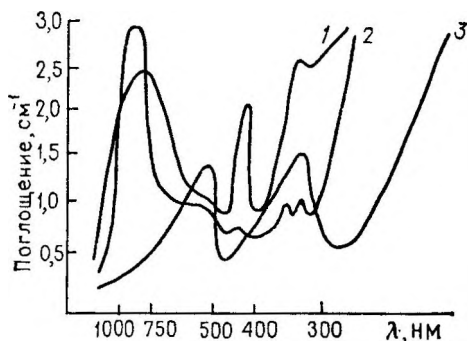


Рис. 66. Спектры поглощения синего граната и сапфира:

1 — ИАГ:  $\text{Eu}^{2+}$ ; 2 — голубой сапфир; 3 — зеленый сапфир

расплава оксидом ванадия на всем протяжении цикла. По этой технологии выход окрашенного кондиционного материала за 1 цикл близок к выходу розового граната с эрбием.

Используя сочетание различных по летучести компонентов, придающих гранату различную окраску, можно выращивать полихромные кристаллы граната, отдельные зоны которых характеризуются различной окраской. Технология их производства предусматривает возможность как резкого, так и постепенного пе-

рехода между различно окрашенными зонами, отличающимися друг от друга качественным или количественным содержанием определенных компонентов.

Методом ГНК в условиях вакуума возможно выращивание монокристаллов ИАГ, интенсивно и равномерно окрашенных от синего до зеленого цвета, в большой степени имитирующих природный сапфир. ИАГ синего цвета получается при введении в состав кристалла ионов  $\text{Eu}^{2+}$ . Синий гранат характеризуется высоким пропусканием в синей области и двумя полосами поглощения 380 и 560 нм значительной интенсивности (рис. 66). ИАГ зеленого цвета можно получить путем введения примеси  $\text{Yb}^{2+}$ .

Во ВНИИСИМСе исследовали спектры оптического поглощения кристаллов ИАГ синего (с  $\text{Eu}^{2+}$ ) и зеленого (с  $\text{Yb}^{2+}$ ) цветов, снятых на спектрофотометрах СФ-8 (УФ и видимая область) и И-20 (ИК диапазоны). Диапазон измерений 2000—50 000  $\text{см}^{-1}$ . Съемка проводилась при 100 и 300 К. По данным исследований, двухвалентные редкоземельные ионы в основном состоянии изоэлектронны трехзарядным ионам элементов соседних по периодической системе со стороны больших  $z$ . В связи с этим можно было бы ожидать значительного сходства в схемах их термов и термов соответствующих ионов в степени окисления 3. Это действительно имеет место, пока речь идет о термах конфигурации  $4f$ . Однако наиболее характерная черта энергетических схем ионов  $\text{TR}^{2+}$  — относительно низкое расположение термов смешанных конфигураций, обусловленных слабостью связи добавочного  $4f$ -электрона. В результате этого в оптических спектрах, наряду с вышерассмотренными типичными для редких земель запрещенными переходами в пределах конфигурации  $4f^k$ , проявляются переходы в смешанные конфигурации  $4f^k-15d$  и т. п. [19]. Эти переходы разрешены правилом  $\Delta l = -1$  и проявляются в виде широких интенсивных полос поглощения в относительно длинноволновой области спектра.

Переходы  $f-d$  детально изучены в соединениях  $\text{MeF}_2$  А. А. Каплянским. Данных по активаторным центрам  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  в кристаллах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  найти не удалось. По-видимому, такие центры впервые реализованы при выращивании монокристаллов граната с названными ионами.

Спектры оптического поглощения, обусловленного  $\text{TR}^{2+}$ -ионами, имеют универсальный характер для всех кристаллических основ. Аналогично кристаллам, изученным В. В. Овсянкиным, А. А. Каплянским и М. В. Ерёмным, в спектрах  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , активированных  $\text{Eu}^{2+}$ , и  $\text{Yb}^{2+}$ , наблюдаются широкие полосы: 380 и 550 нм для  $\text{Eu}^{2+}$ , 390 и 650 нм для  $\text{Yb}^{2+}$ . Как видно из сравнения спектров, силы осцилляторов для этих полос превышают силы осцилляторов для запрещенных переходов  $4f-4f$ . Положение полос  $f-d$  в  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  отличается от такового в  $\text{MeF}_2$  на  $100-1000 \text{ см}^{-1}$ . Эти переходы могут быть приписаны межконфигурационным переходам  $4f^7-4f^8(^7F)5d$  и  $4f^{14}-4f^{13}(^2F)5d$  из основных состояний  $^8S_{7/2}(\text{Eu}^{2+})$  и  $^1S_0(\text{Yb}^{2+})$  на два расщепленных  $5d$ -уровня  $l$ - и  $t$ -типа. Величина кристаллического расщепления составляет  $10 \text{ см}^{-1}$ , т. е. превышает спинорбитальное, и заставляет рассматривать задачу в приближении сильного кристаллического поля. Из-за неизбежной политипности структуры активаторных центров в различной степени окисления (в одной кристаллической основе) однозначного вывода о локальной симметрии центров  $\text{Eu}^{2+}$  и  $\text{Yb}^{2+}$  на данном этапе не может быть сделано без дополнительных исследований.

**Дефекты в кристаллах ИАГ.** Кристаллы ИАГ различного состава, выращенные методом ГНК, обладают несколькими типами характерных дефектов, снижающих их качества: 1) включениями посторонних твердых фаз; 2) остаточными напряжениями и связанной с ними трещиноватостью; 3) блочной структурой; 4) поперечной ростовой полосчатостью; 5) неоднородным распределением примесей по длине кристалла.

Часть этих дефектов может быть устранена в результате контроля за условиями роста, качественным подбором исходных компонентов, соблюдением стехиометрии исходного расплава и рядом других технологических приемов.

В качестве посторонних фаз в кристаллах ИАГ наблюдаются включения  $\alpha$ -корунда или алюмината иттрия, связанные с нарушениями стехиометрии расплава. Даже при строгом соблюдении всех предосторожностей при смешивании порошкообразных исходных компонентов невозможно добиться их точного стехиометрического соотношения в шихте ( $\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 5$ ). Расплав всегда содержит незначительный избыток одного из компонентов. Кроме того, в условиях вакуума с зеркала расплава всегда происходит активное испарение составляющих компонентов. Вследствие различия упругости паров  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  испарение последнего более интенсивно, и в расплаве образуется дефицит по алюминию. Этому же способствует и термическая диссоциация  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при высоких температурах. Для компенсации потерь  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в шихту преднамеренно вводится избыток  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , величина которого определяется

эмпирически и не является достоверной. Избыток оксида алюминия выделяется из расплава в виде взвеси, представленной  $\alpha$ -корундом, сравнительно равномерно распределенной по высоте хвостовой части кристалла.

Недостаток оксида алюминия приводит к образованию алюмината иттрия.

Очень редко в гранате наблюдается твердая фаза оксида иттрия. Она была обнаружена в кристаллах ИАГ, активированных трехвалентным европием, при изучении электронно-колебательных спектров иона  $\text{Eu}^{3+}$ .

Включения металлического молибдена и вольфрама образуются в кристаллах, полученных в условиях недостаточно глубокого вакуума.

При предварительном сплавлении шихты на участки поликристалла, находящиеся вне зоны нагрева, интенсивно напыляется металл. На стадии плавления хлопья металла опускаются на дно расплава и концентрируются в подошве кристалла. Как правило, такие включения становятся центрами, от которых расходятся трещины в виде радиальных лучей и концентрических окружностей. Значительное различие в коэффициентах термического расширения граната и металлов обуславливает возникновение в кристалле больших напряжений и, как следствие, трещинообразование.

Усилению напряжений способствуют различия в коэффициентах термического расширения молибденового контейнера и кристалла, а также неравномерность его охлаждения за счет теплоотвода через контейнер и сквозь массу прозрачного для инфракрасных лучей кристалла. Неравномерность распределения температур по кристаллу вызывает неодинаковое тепловое расширение различных его участков, их упругое взаимодействие и, как следствие, возникновение в кристалле напряжений. Неравномерность температурного поля при выращивании кристаллов методом ГНК исследовалась при синтезе рубина и лейкосапфира [5]. Оказалось, что вблизи фронта кристаллизации температурный градиент в кристалле составляет 6—7 К/см. В пяти сантиметрах от фронта кристаллизации температурный градиент возрастает до 19—21 К/см и остается постоянным на протяжении 10 см. Общий перепад температур достигает 250 К. Вероятно, эта цифра действительна и для монокристаллов граната, выращиваемых методом ГНК.

Коэффициент термического расширения ИАГ равен  $9,3 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$  [4]. Расчеты показывают, что при градиенте 250 К разница в объемах монокристалла на фронте кристаллизации и в 15 см от него составит 0,7 %. Это обстоятельство обуславливает внутренние напряжения, которые приводят к возникновению трещин в носовой части монокристалла.

Уменьшить вероятность образования трещин, связанных с названными причинами, можно путем внесения сравнительно простых конструктивных дополнений в аппаратное оформление процесса. С целью устранения неравномерности охлаждения между

контейнером и корытом укладывается изогнутая «змейкой» тонкая молибденовая проволока, уменьшающая площадь контакта. Уменьшить температурный градиент позволяет экранирование носа лодочки молибденовыми листами, собранными в кассеты. Использование шихты, приготовленной гарнисажным способом, снижает вероятность загрязнения расплава молибденом и вольфрамом.

Значительно сложнее устранить напряжения и связанную с ними трещиноватость, обусловленные структурными факторами.

По предположению М. Л. Койта, структура граната допускает замещение примерно половины гексакоординированных атомов алюминия иттрием, что соответствует формуле  $Y_3YAl(AlO_4)_3$ .

Спектроскопические исследования кристаллов ИАГ, полученных раствор-расплавным (1320 К) и расплавным (2230 К) методами [8], показали, что в гранатах, выращенных при высоких температурах (из расплавов), образуются локальные неоднородности микроразмеров (порядка 100 нм) с определенным построением, которое отличается от структуры всего объема кристалла. Установлено, что ионы  $Y^{3+}$  или  $TR^{3+}$  изоморфно замещают ион Al в октаэдрическом положении, и формула граната приобретает вид  $Y_3(YAl)_2(AlO_4)_3$ . Замена 2—3 % алюминия (ионный радиус  $5,3 \cdot 10^{-11}$  м) на иттрий (ионный радиус  $9,0 \cdot 10^{-11}$  м) приводит к локальным искажениям структуры и, следовательно, к увеличению внутренних напряжений.

При выращивании монокристаллов граната методом ГНК указанное замещение происходит, вероятно, неравномерно по длине монокристалла. В начале кристаллизации, когда в расплаве нет дефицита глинозема,  $Y^{3+}$  или  $TR^{3+}$ , очевидно, не входят в шестерную координацию. В конце цикла происходит обеднение расплава глиноземом (за счет диссоциации и испарения) и в октаэдрическую алюминиевую подрешетку внедряются иттрий и  $TR^{3+}$ , что должно вызывать искажение структуры граната, увеличение напряжений и образование трещин. Это предположение согласуется с присутствием в конечной части кристалла большего числа трещин и с тем, что параметр ячейки граната из конечной части кристалла всегда больше параметра ячейки из начальной части (табл. 51).

По данным [8], скандий входит в решетку ИАГ с замещением  $Al^{3+}$  в шестерной координации. Поскольку ионный радиус  $Sc^{3+}$  (0,075 нм) значительно больше, чем ионный радиус  $Al^{3+}$ , гранаты со скандием должны иметь больший размер элементарной ячейки, чем иттрий-редкоземельно-алюминиевые гранаты, что подтверждается нашими данными (см. табл. 51).

Одним из дефектов, снижающих вывод кондиционного материала, является блочное строение кристалла. Границы блоков хорошо видны на поверхности кристалла. Начинаясь от затравки и вытягиваясь вдоль направления роста, блоки прослеживаются или по всему кристаллу, или выклиниваются к его середине. При ударе блочный кристалл раскалывается по границе блока, подчеркнутой индукционной штриховкой. Конфигурация блоков сложная, изо-

Таблица 51

Параметры элементарной ячейки гранатов (точность определения 0,0002 нм)

Состав	Параметр ячейки, нм	
	Начальная часть кристалла	Конечная часть кристалла
$Y_3Al_5O_{12}$	1,2007	1,2008
$Y_2Dy_{0,4}Yb_{0,6}Al_5O_{12}$	1,1996	1,2008
$Y_{2,4}Lu_{0,4}Gd_{0,2}Al_5O_{12}$	1,2001	1,2006
$Y_{2,4}Lu_{0,5}Gd_{0,1}Al_5O_{12}$	1,1994	1,2003
$Y_{2,5}Lu_{0,5}Al_5O_{12}$	1,1992	1,2001
$Y_3Al_{1,8}Sc_{0,2}(AlO_4)_3$	1,2027	1,2027
$Y_3Al_{0,5}Sc_{1,5}(AlO_4)_3$	1,2076	1,2076

гнутой в трех измерениях. Ориентация границ соприкосновения блоков даже в одном кристалле может быть и параллельной, и перпендикулярной к подошве кристалла.

Блочная структура наиболее часто встречается в кристаллах, выращиваемых на некачественную затравку, и ее дефекты, в том числе и блоки, наследуются растущим кристаллом, а также в кристаллах с примесью скандия, ванадия и хрома. В последнем случае, по-видимому, на совершенстве структуры граната сказывается влияние разницы в размере ионных радиусов алюминия в октаэдрической координации и замещающих его ионов. В целом природа ростовых блоков изучена недостаточно и требует специальных исследований.

Для большинства получаемых разными способами кристаллов граната характерно наличие полосчатости, которая диагностируется с помощью травления, декорирования и наиболее наглядно — наблюдением в поляризованном свете. В последнем случае проявление полосчатости обуславливается оптической анизотропией граната, вызываемой остаточными напряжениями, возникающими в связи с неравномерным слоистым расположением включений, примесей, различных двухмерных и точечных дефектов. Образование примесной полосчатости связывается с колебаниями температуры, скорости перемещения кристалла, концентрационным переохлаждением.

В кристаллах, выращенных методом ГНК, ростовая полосчатость наблюдается сравнительно редко. Обычно она характерна для кристаллов, обладающих рядом других дефектов: блочным строением, включениями второй фазы и т. п. Положение ростовых зон, соответствующих фронту кристаллизации, хорошо прослеживается в поляризованном свете в образцах с плоскопараллельными отполированными поверхностями.

Четкие резкие границы ростовых полос позволяют предполагать, что ростовая полосчатость связана с колебаниями температуры и скорости перемещения контейнера, вызванными несовершенством аппаратного оформления процесса кристаллизации

(неравномерность протяжки контейнера, недостаточная стабилизация теплового режима и т. д.). Ибо полосчатость, связанная с концентрационным переохлаждением, характеризуется нечеткостью, размытостью конечных границ. Возможно, играют роль и изменения скорости роста, вызванные колебаниями температуры в расплаве в условиях его интенсивного конвективного перемешивания.

### *Выращивание кристаллов для акустоэлектроники*

Открытие свойств некоторых кристаллических материалов слабо поглощать звуковую энергию в сочетании с относительно малой скоростью распространения звуковых волн в них (в  $10^4$ — $10^5$  раз меньше скорости распространения электромагнитных волн) привело к созданию твердотельных линий задержки, которые позволили заменить обычные волноводные линии и конструкционные решения с использованием традиционных дискретных элементов (емкостей, сопротивлений, транзисторов и т. д.) в радиотехнических устройствах и создать принципиально новые устройства с параметрами, не достижимыми ранее. Акустоэлектронные функциональные устройства представляют собой новый класс устройств генерации и аналоговой обработки сигналов в реальном масштабе времени в диапазоне частот 0,01—15 ГГц. В акустоэлектронике используется взаимодействие распространяющихся высокочастотных упругих колебаний со свойствами твердой среды и с различного рода излучениями.

Устройства на объемных акустических волнах (АВ) применяются в системах: 1) встроенного бортового и наземного контроля радиодатчиков высоты и дальности, 2) определения, запоминания и воспроизведения частоты радиолокационных станций, 3) формирования и обработки сигнала радиолокационных станций.

Использование упругих волн высокой частоты (когда длина волны измеряется единицами микрометров и меньше) позволяет также на основе изучения закономерности их взаимодействия с тепловыми колебаниями решетки более глубоко познать природу вещества.

С повышением частоты АВ повышается чувствительность акустоэлектронных устройств. Однако экспериментально установлено, что с увеличением частоты АВ увеличивается их затухание (потеря уровня сигнала), что ведет к уменьшению возможного времени задержки радиосигнала. Между тем, например, для калибровки РЛС по дальности, для радиовысотомеров и т. д., требуются линии задержки радиосигналов диапазона СВЧ с временами задержки 1—10 мкс. В связи с этим одна из основных задач дальнейшего развития функциональной акустоэлектроники — поиск твердотельных материалов, характеризующихся низким поглощением АВ диапазона СВЧ (табл. 52).

Из табл. 52 видно, что после затухания продольных АВ лучшим материалом является лейкосапфир, а после затухания сдвиговых волн — шпинель. Поскольку еще не освоено применение



Таблица 52

Значения затухания АВ частотой 9,4 ГГц при комнатной температуре наиболее перспективных монокристаллов [1]

Материал	АВ и направление	Затухание, дБ/мкс
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	Продольная $[11\bar{2}0]$	20
$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	Продольная $[100]$	32
	Сдвиговая $[100]$	6,5—8,5
$\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$	Продольная $[110]$	23
	Сдвиговая $[110]$	13

сдвиговых волн из-за отсутствия технологии изготовления достаточно надежных пленочных преобразователей возбуждения этих волн, то до последнего времени основным материалом звукопровода ультразвуковых линий задержки в диапазоне 3—7 ГГц служил лейкосапфир.

Согласно существующим теоретическим представлениям, поглощение АВ диапазона СВЧ в диэлектрических кристаллах связано главным образом с рассеянием энергии на тепловых фононах и на дефектах кристалла, соизмеримых с длиной волны упругих волн. Поглощение АВ на тепловых фононах называют решеточным поглощением. Материалы с малым решеточным поглощением в области комнатных температур характеризуются высокими значениями температуры Дебая и относительно малыми значениями теплопроводности. В ряде работ теоретически показано, что можно ожидать уменьшения теплопроводности и затухания АВ в определенной области частот при введении в состав материала дополнительных центров резонансного рассеяния тепловых фононов, уменьшающих их время релаксации. В. С. Оскотски, Дж. А. Слэк экспериментально подтвердили, что при внедрении в решетку ИАГ атомов редкоземельных элементов (TR) теплопроводность закономерно уменьшается. В. В. Леманов экспериментально показал, что при введении в кремний примеси германия в количестве 4 % при комнатной температуре имеет место уменьшение затухания продольных упругих волн до 30 % и поперечных упругих волн в 3 раза.

По вопросу влияния TR на затухание АВ в кристаллах ИАГ известны две экспериментальные работы. Л. М. Беляев установил, что величина затухания гиперзвука в ИАГ с 0,5 % Nd подобна затуханию в лучшем образце граната без примеси. Это дает основание ожидать уменьшения затухания АВ в ИАГ с примесью неодима при комнатной температуре. Для уточнения этого вывода Л. М. Беляев считает целесообразным исследовать затухания АВ в гранатах с различными концентрациями неодима. По данным М. Дютуа, существенной разницы в затухании АВ в чистых и активированных неодимом кристаллах ИАГ не обнаружено.

Имеющиеся данные об однозначной зависимости затухания упругих волн от величины теплопроводности и о сильном влиянии TR на теплопроводность ИАГ послужили основанием для проведения во ВНИИСИМСе широких исследований по изучению влияния TR на теплопроводность и затухание АВ в кристаллах ИАГ: TR<sup>3+</sup>.

С целью изучения зависимости теплопроводности и затухания АВ в монокристаллах ИАГ от вида и количества примесей TR были выращены серии кристаллов ИАГ с различным содержанием TR от тербия до лютеция [27].

Выращивание монокристаллов ИАГ для акустоэлектроники проводилось на установке СГВК в вакууме не более 0,01 Па в молибденовых контейнерах-лодочках, вмещающих до 1600 г шихты. В связи с тем что температура плавления ИАГ и редкоземельно-алюминиевых гранатов очень близки (в пределах 1930—1980 °С) режим работы установок при синтезе технических гранатов практически не отличается от таковых при производстве ювелирных кристаллов. Выращивание велось на ориентированную затравку, скорости кристаллизации варьировались в зависимости от составов и концентраций, от 2 до 8 мм/ч, скорость охлаждения 85 К/ч.

Полученные кристаллы гранатов прозрачны, размеры достигают 200×90×30 см<sup>3</sup>. Выращивание кристаллов граната показало, что с увеличением концентраций в расплаве редкоземельных элементов с малым ионным радиусом (например, иттербий, лютеций) изоморфизм в системе иттрий-редкоземельный элемент существенно ухудшается. Так, при замене в формуле ИАГ половины и более атомов иттрия на иттербий происходит расслаивание расплава. Так, в кристалле состава Y<sub>1</sub>Yb<sub>2</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub> отчетливо наблюдались три слоя.

Микроскопические и рентгенографические исследования образцов из этих слоев показали следующее. Нижний слой представлен гранатом с параметром решетки 1,1966 нм, соответствующим составу Y<sub>1,40</sub>Yb<sub>1,60</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Средний слой состоит из двух фаз — основной массы и фазы, образующей овальные обособления коричневого цвета, ориентированные параллельно подошве кристалла. При изучении шлифов и иммерсионных препаратов, изготовленных из вещества среднего слоя, установлено, что овальные обособления образованы фазой Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а основная масса — гранатом, с показателем преломления 1,837 нм, соответствующим составу граната с содержанием Yb<sup>3+</sup> < 1. Верхний слой образован гранатом с параметром элементарной ячейки, равным 1,1986 нм и соответствующим составу Y<sub>2,16</sub>Yb<sub>0,84</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. В нем заключены дендритные обособления корунда, ориентированные перпендикулярно к подошве кристалла.

Эти данные свидетельствуют о том, что в верхней и средней частях нарушается стехиометрический состав расплава, соответствующий составу граната. При этом верхняя часть расплава обогащается алюминием, что ведет к образованию двух фаз: граната, обедненного иттербием, и микрокристаллов корунда. В средней части расплава, обогащенной иттербием, образуются гранат,

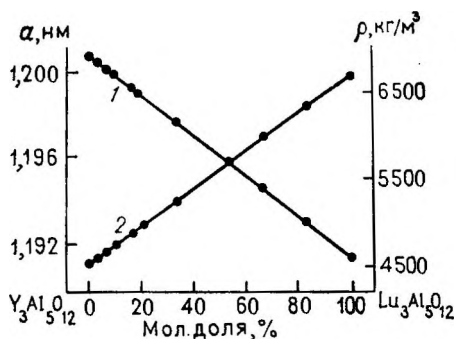


Рис. 67. Зависимость параметра элементарной ячейки (1) и плотности (2) от состава твердых растворов в системе  $Y_3Al_5O_{12}$ — $Lu_3Al_5O_{12}$

ментарной ячейки, плотность и показатели преломления (табл. 53, 54). Наиболее детальные исследования проведены для систем  $Er_3Al_5O_{12}$ — $Y_3Al_5O_{12}$ ,  $Dy_3Al_5O_{12}$ — $Y_3Al_5O_{12}$ ;  $Yb_3Al_5O_{12}$ — $Y_3Al_5O_{12}$  и  $Lu_3Al_5O_{12}$ — $Y_3Al_5O_{12}$ .

Рентгенографическая съемка образцов проводилась на дифрактометре ДРОН-1 в отфильтрованном медном излучении со скоростью 2,0—0,5 К/мин. Для определения плоскости роста монокристаллов ИАГ вырезалась пластинка из наиболее совершенной части кристалла, перпендикулярная к оси роста. С этой пластинки была получена эпиграмма методом обратной съемки в камере РКВ-86 в медном неотфильтрованном излучении. Установлено, что с направлением оси роста кристалла совпадает кристаллографическая ось второго порядка, т. е. монокристалл растет перпендикулярно к плоскости (110), что соответствует данным Л. М. Беляева и других исследователей о наибольшем развитии в гранатах грани {110}. Плотность гранатов измерялась методом гидростатического взвешивания с точностью  $1 \cdot 10^{-3}$  г/см<sup>3</sup>. Полученные результаты корректировались по данным расчета рентгеновской плотности (рис. 67). Определение показателей преломле-

также обедненный иттербием, и микрокристаллы оксида иттербия. Такой состав двухфазовых образований полностью соответствует характеру диаграммы фазовых равновесий в системе  $Al_2O_3$ — $Yb_2O_3$ , изученной И. А. Бондарем и Н. Л. Тороповым.

Оптические и рентгенографические исследования кристаллов ИАГ, легированных редкоземельными элементами. Во всех полученных гранатах были определены параметры эле-

Таблица 53

Физические константы ИАГ с иттербием

Формульный состав исходной шихты	a, нм	ρ при 0 °С, г/см <sup>3</sup>	n	Расчетный состав кристалла
$Y_3Al_5O_{12}$	1,2008	4,553	1,835	
$Y_{2,5}Yb_{0,5}Al_5O_{12}$	1,1996	4,725	1,837	$Y_{2,54}Yb_{0,46}Al_5O_{12}$
$Y_{2,25}Yb_{0,75}Al_5O_{12}$	1,1990	4,897	1,837	$Y_{2,28}Yb_{0,72}Al_5O_{12}$
$Y_2YbAl_5O_{12}$	1,1988	5,241	1,839	$Y_{2,24}Yb_{0,76}Al_5O_{12}$
$Y_{1,5}Yb_{1,5}Al_5O_{12}$	1,1973	5,585	1,841	$Y_{1,67}Yb_{1,33}Al_5O_{12}$
$Y_1Yb_2Al_5O_{12}$	1,1962	5,824	1,844	$Y_{1,25}Yb_{1,75}Al_5O_{12}$
$Yb_3Al_5O_{12}$	1,1929	6,619	1,848	

Таблица 54

Физические константы ИАГ состава с эрбием, диспрозием и лютецием

Формульный состав исходной шихты	$\alpha$ , им	$\rho$ при 0 °С, г/см <sup>3</sup>	$n$
$Y_3Al_5O_{12}$	1,2007	4,553	1,835
$Y_{2,5}Er_{0,5}Al_5O_{12}$	1,2004	4,902	1,839
$Y_2Er_1Al_5O_{12}$	1,2001	5,153	1,844
$Y_{1,5}Er_{1,5}Al_5O_{12}$	1,1996	5,524	1,847
$Y_1Er_2Al_5O_{12}$	1,1993	5,795	1,850
$Y_{0,5}Er_{2,5}Al_5O_{12}$	1,1987	6,094	1,854
$Er_3Al_5O_{12}$	1,1984	6,397	1,857
$Y_{2,6}Dy_{0,2}Al_5O_{12}$	1,2009	4,662	1,837
$Y_{2,7}Dy_{0,3}Al_5O_{12}$	1,2010	4,717	1,838
$Y_{2,5}Dy_{0,5}Al_5O_{12}$	1,2012	4,827	1,840
$Y_2Dy_1Al_5O_{12}$	1,2018	5,101	1,846
$Y_{1,5}Dy_{1,5}Al_5O_{12}$	1,2024	5,374	1,851
$Y_1Dy_2Al_5O_{12}$	1,2029	5,648	1,857
$Y_{0,5}Dy_{2,5}Al_5O_{12}$	1,2035	5,922	1,862
$Dy_3Al_5O_{12}$	1,2041	6,196	1,868
$Y_{2,9}Lu_{0,1}Al_5O_{12}$	1,2004	4,624	1,835
$Y_{2,85}Lu_{0,15}Al_5O_{12}$	1,2002	4,660	1,835
$Y_{2,80}Lu_{0,20}Al_5O_{12}$	1,2001	4,695	1,835
$Y_{2,70}Lu_{0,30}Al_5O_{12}$	1,1998	4,766	1,836
$Y_{2,50}Lu_{0,50}Al_5O_{12}$	1,1992	4,908	1,836
$V_{2,40}Lu_{0,50}Al_5O_{12}$	1,1989	4,980	1,836
$Y_2Lu_1Al_5O_{12}$	1,1977	5,264	1,837
$Y_{1,37}Lu_{1,63}Al_5O_{12}$	1,1958	5,712	1,839
$YLu_2Al_5O_{12}$	1,1946	5,975	1,840
$Y_{0,5}Lu_{2,5}Al_5O_{12}$	1,1931	6,330	1,841
$Lu_3Al_5O_{12}$	1,1914	6,686	1,842

ния проводилось на гониометре ГС-5 и в иммерсионных жидкостях в монохроматическом свете с помощью монохроматора с точностью до  $\pm 0,003$ .

Для серии  $Yb_3Al_5O_{12}$ — $Y_3Al_5O_{12}$  проведено сопоставление составов исходной шихты с составом полученных кристаллов. Расчетный состав гранатов не всегда совпадает с предполагаемым составом выращенных кристаллов (см. табл. 53).

*Исследование теплопроводности и затухания акустических волн в кристаллах ИАГ, легированных редкоземельными элементами.* Затухание акустических волн в кристаллах ИАГ исследовалось С. Н. Ивановым, В. В. Медведем и другими в Институте радиотехники и электроники АН СССР (ИРЭ АН), теплопроводности — в Физико-Техническом институте им. А. Ф. Иоффе (ФТИ).

Теплопроводность ИАГ, легированных Tb, Dy, Er, Tm, Yb, в интервалах температур 80—400 К изучалась в стационарном режиме [33].

Образцы для проведения акустических измерений изготавливались из ориентированных монокристаллических блоков граната с минимальными значениями внутренних напряжений, не имеющих видимых в условиях проходящего и отраженного света тре-

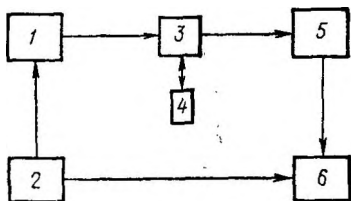


Рис. 68. Схема установки для проверки удельного затухания упругих волн в образце граната:

1 — высокочастотный генератор; 2 — генератор запуска; 3 — коаксиальный тройник; 4 — образец ИАГ; 5 — высокочастотный приемник с аттенуатором; 6 — осциллограф

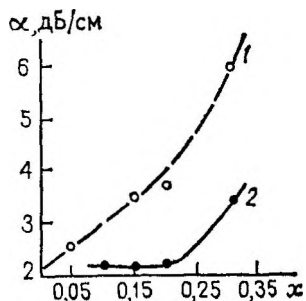


Рис. 69. Зависимость поглощения АВ в  $Y_{3-x}Dy_xAl_5O_{12}$  (1) и  $Y_{3-x}Er_xAl_5O_{12}$  (2) ( $x \leq 3$ ) от содержания диспрозия. (По В. В. Медведю)

щин, включений и других дефектов. Толщина образца 0,4 см, ширина 0,4 см, длина 1,0—1,2 см, ориентировка вдоль одной из главных осей решетки кубического кристалла [110] или [111]. Точность ориентированной резки монокристаллов  $\pm 0,3^\circ$ . (Отклонение геометрической оси образца от кристаллографической оси кристалла, по данным Е. Гейтса, ведет к эффективному поглощению ультразвука). Торцовые грани образцов полировались по оптическим стандартам. Непараллельность их не хуже 4". Контроль параллельности осуществлялся с помощью гониометра ГС5. Эффективное поглощение АВ за счет непараллельности торцов образцов не превышает 0,1 дБ/см.

Акустические волны вводятся в исследуемый кристалл с помощью электроакустических преобразователей на основе текстурированных пьезоэлектрических пленок из сульфида кадмия или оксида цинка. Пленки CdS осаждались в вакууме  $7 \cdot 10^{-4}$  Па с помощью атомно-молекулярного пучка с предварительно нанесенным подслоем из алюминия.

Экспериментальное исследование поглощения акустических волн диапазона СВЧ осуществлялось с помощью лабораторных установок, позволяющих проводить измерения на частотах 9,4 и 1—4 ГГц при температуре жидкого гелия до комнатной (рис. 68). Оценка потерь на расхождение звукового пучка при диаметре излучателя  $\sim 0,1$  см составляет величину не большую 0,1 дБ/см в экспериментах на частоте 2,5 ГГц. Зависимость эффективного поглощения АВ за счет разориентации образцов на частоте 2,5 ГГц составляла порядка 0,2 дБ/К. Оценивались потери за счет поглощения звука в пленочном преобразователе и другие. Суммарная ошибка измерений изменений уровня мощности СВЧ равна  $\sim 0,5$  дБ.

С целью выяснения механизма поглощения АВ в монокристаллах граната проведено исследование зависимости поглощения АВ от изменения температуры от 4,2 до 78 К и частоты в диапазоне от 1 до 9,4 ГГц в монокристаллах ИАГ, легированных

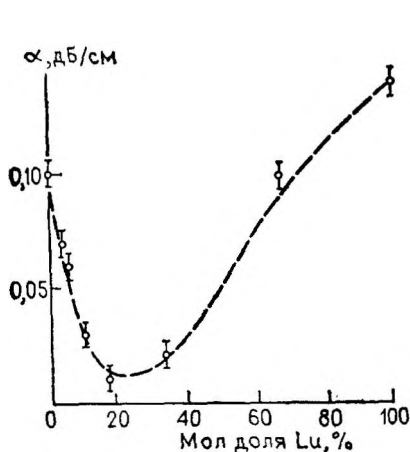


Рис. 70. Зависимость времени релаксации тепловых фононов в кристаллах  $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$  ( $x < 3$ ) от концентрации Lu [25]

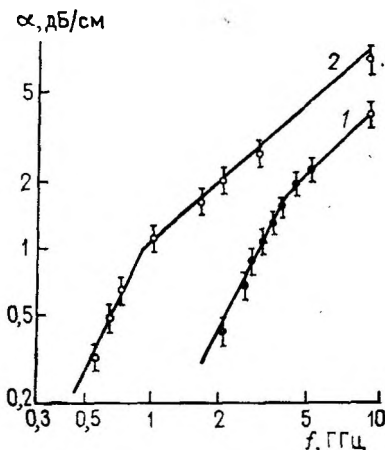


Рис. 71. Зависимость поглощения АВ от частоты  $f$  для двух составов твердого раствора граната: 1 —  $Y_{2.7}Lu_{0.3}Al_5O_{12}$ ; 2 —  $Y_1LuAl_5O_{12}$  [25]

TR, составов:  $Y_{3-x}TR_xAl_5O_{12}$ , где TR — Gd, Dy, Er, Tm, Yb, Lu,  $x = 0,05-0,3$ . Исследование образцов ИАГ с Dy, Er, Tm в указанном интервале температур позволило установить существование максимумов на кривой поглощения АВ, положение которых зависит от частоты АВ. Величина поглощения АВ в области максимумов превышает величины поглощения в чистом ИАГ и в ИАГ, легированном Gd, Yb, Lu.

Изучена зависимость поглощения АВ на частоте 2,5 ГГц при температурах 4,2—78 К от концентрации. Установлено, что с повышением концентрации Dy, Er в гранате величина поглощения увеличивается (рис. 69). В кристаллах ИАГ с лютецием при Т 40 К и частоте 2,5 ГГц имеет место минимум на кривой концентрационной зависимости затухания АВ (рис. 70).

Поглощение АВ в гранатах с лютецием при низких температурах для разных частот характеризуется рядом особенностей, главной из которых является четко выраженный переход от квадратичной к линейной зависимости от частоты (см. рис. 70, 71). Отметим, что характер частотной зависимости для гранатов указанных составов качественно согласуется с характером соответствующей теоретической кривой.

На примере кристаллов граната с лютецием было изучено влияние высокотемпературного отжига на поглощение АВ. Известно, что отжиг кристаллов уменьшает внутренние напряжения и устраняет некоторые дефекты в структуре, которые в свою очередь могут повлиять на акустические характеристики граната. Измерено затухание АВ в неотожженных образцах ИАГ состава  $(Y_{1-x}Lu_x)_3Al_5O_{12}$  и в образцах после отжига. Термический отжиг

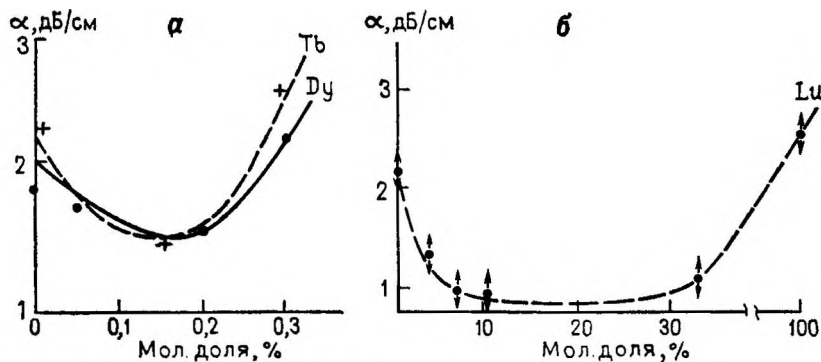


Рис. 72. Зависимость поглощения АВ в  $Y_3-xTR_xAl_5O_{12}$  от концентрации (по В. В. Медведю):

а — Tb и Dy; б — Lu

кристаллов проводился в специальной термокамере на воздухе при температуре 1000 К со скоростью нагрева  $\approx 10^\circ\text{C}/\text{ч}$  и скоростью охлаждения в  $\approx 3-5^\circ\text{C}/\text{ч}$ . Установлено, что отжиг при указанных температурах не оказывает влияния на величину поглощения АВ. Можно предположить, что дефекты типа дислокаций и кислородных вакансий, обычно устраняемых отжигом, не вносят заметного вклада в рассеяние тепловых фононов, ответственного за поглощение АВ [14].

Поглощение АВ в кристаллах ИАГ без примесей при комнатной температуре изучалось многими исследователями. По данным Л. М. Беляева, затухание продольных волн в лучших кристаллах ИАГ пропорционально квадрату частоты и составляет 0,35 дБ/(см · ГГц).

В ИРЭ АН исследовано поглощение АВ при комнатной температуре в выращенных во ВНИИСИМСе монокристаллах  $Y_3-xTR_xAl_5O_{12}$ , где TR от Gd до Lu;  $x$  — от 0,05 до 0,3 (в некоторых случаях до 3). Измерения проводились в основном на частоте 2,5 ГГц, поскольку на этой частоте малы дифракционные потери и эффективные потери за счет непараллельности торцов образца.

Проведенными исследованиями установлена зависимость поглощения от содержания примесей. При этом выявился нелинейный характер этой зависимости: наименьшее поглощение продольных АВ характерно для составов с содержанием какого-либо из TR (Dy, Er, Tb) около 0,2 формульной единицы; для тулия этот минимум приходится на концентрации 0,15—0,2, а для Gd, Yb и Lu минимум охватывает область составов от  $x=0,2-0,3$  до  $x=0,9-1$  (рис. 72).

Установлена также зависимость поглощения АВ в кристаллах ИАГ от рода легирующей примеси. Для сравнения были взяты кристаллы ИАГ с содержанием TR  $x=0,2$  формульной единицы, для которых характерно минимальное поглощение АВ. Просле-

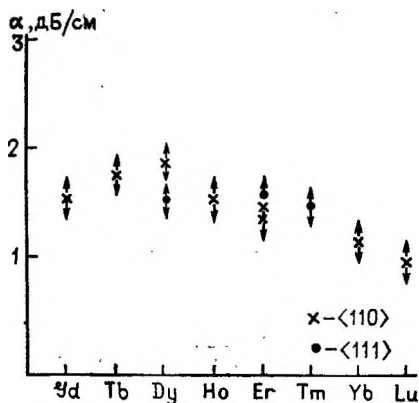


Рис. 73. Зависимость поглощения АВ в ИАГ от рода легирующей примеси (по В. В. Медведю)

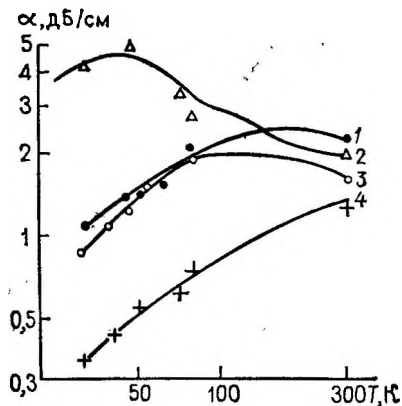


Рис. 74. Зависимость поглощения АВ в кристаллах  $Y_{2,8}TR_{0,2}Al_5O_{12}$  от температуры (по В. В. Медведю):  
1 — ИАГ; 2 — ИАГ: Dy; 3 — ИАГ: Tm; 4 — ИАГ: Yb

жена некоторая тенденция уменьшения поглощения АВ к концу ряда TR, т. е. с увеличением атомного номера элемента (рис. 73). В отличие от этих данных, поглощение АВ при азотной температуре не имеет такой зависимости от рода легирующей примеси.

Затухание АВ в кристалле  $Y_{2,8}Yb_{0,2}Al_5O_{12}$  с увеличением температуры возрастает более заметно, чем в кристаллах ИАГ, легированных Dy и Tm (рис. 74).

В целом можно сделать вывод, что в исследованном диапазоне температур, вплоть до комнатной, минимальным затуханием АВ характеризуются кристаллы ИАГ с Yb и Lu.

Изучено влияние примеси лютеция в монокристаллах ИАГ на скорость звука [30]. Измерения скорости звука проводились на образцах, ориентированных по основным кристаллографическим направлениям. Возбуждение звука частоты 2,5 ГГц осуществлялось с помощью текстурованных пленок из оксида цинка, погрешность измерений составляла  $\pm 0,02 \cdot 10^5$  см/с.

Концентрация лютеция в кристаллах оценивалась по плотности и параметрам решетки. Результаты измерения скорости продольной волны в направлении [110] и теоретическая зависимость скорости продольных волн в предположении независимости упругих постоянных кристалла от концентрации лютеция хорошо согласуются (рис. 75). Расхождение в упругих постоянных чистых иттриевого и лютециевого гранатов составляет  $\sim 3\%$ . Аналогичные данные получены и для волн сдвиговой поляризации.

Изучены спектры неупругого рассеяния медленных нейтронов в твердом растворе  $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$ , особенности которых коррелируются с изменением поглощения АВ в системе Y—Lu гранатов. [30].



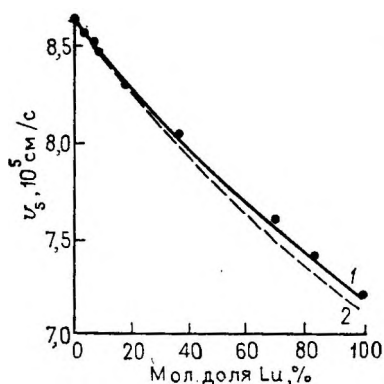


Рис. 75. Зависимость скорости продольных АВ, распространяющихся по направлению  $[110]$  в кристаллах  $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$  ( $0 \leq x \leq 3$ ) от состава по экспериментальным (1) и расчетным (2) данным

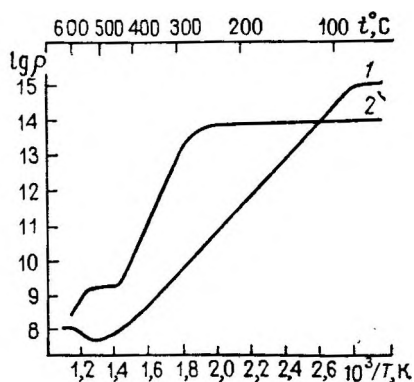


Рис. 76. Зависимость удельного сопротивления ИАГ, полученного методом ГНК с добавлением в расплав Сг (1) и Ер (2), от температуры

**Электрические свойства монокристаллов иттрий-алюминиевых гранатов.** Высокой чувствительностью к физическим и химическим неоднородностям в кристаллах, к точечным и линейным дефектам при условии их электрической активности обладают электрические характеристики: удельная, относительная диэлектрическая постоянная  $\epsilon_r$  и их функциональные зависимости от температуры. Перечисленные свойства изучались во ВНИИСИМСе [36]. С целью измерения электрических свойств кристаллов граната образцы подвергались металлизации платиной катодным распылением на установке УВР-2. Измерение удельного сопротивления осуществлялось методом Бронсона с использованием электрического усилителя ВК2-16 и лабораторной измерительной ячейки.

Зависимости удельного сопротивления ( $\rho$ ) различных кристаллов граната от температуры сходны (рис. 76). Это позволяет утверждать, что температурные измерения не связаны с составом, а обуславливаются дефектами. Зависимость  $\rho(T)$  при первом нагревании образцов не является экспоненциальной: она осложнена аномальными областями 350—500 и 750—900 К, в которых происходит резкое уменьшение  $\rho$ , а иногда инверсия знака. Такие эффекты в диэлектриках и полупроводниках вызываются явлениями захвата носителей на ловушечные уровни. Экспериментально доказано, что одним из основных механизмов захвата неравновесных носителей в полупроводниках при низких температурах (комнатной и ниже) является захват на дефектные уровни, создаваемые дислокациями.

Центрами захвата в температурной области 750—950 К, вероятно, являются вакансии по кислороду. Основанием для такой

трактовки является, во-первых, возрастание подвижности вакансий в диэлектрических кристаллах в интервале 750—900 К [17], во-вторых, весовой недостаток кислорода (до 0,2 %) в кристаллах ИАГ, устанавливаемый по результатам термографических исследований.

Зависимость  $\rho$  ( $T$ ) после отжига представляет собой «классическую» экспоненту с показателем  $1,0 \pm 0,1$  для всех образцов, на которую не накладываются участки аномального изменения  $\rho$ . Это свидетельствует как будто о том, что под влиянием термического отжига происходит упорядочение структуры: «нейтрализация» акцепторных уровней захвата, связанных с дислокациями и вакансиями. Однако такое упорядочение обратимо: по прошествии определенного времени первоначальный ход кривых  $\rho$  ( $T$ ) восстанавливается. Эта закономерность представляется крайне интересной, расшифровка физической сущности обнаруженного явления — задача последующих исследований.

Проведенными ранее исследованиями диэлектрической постоянной выращенных во ВНИИСИМСе чистых и легированных TR кристаллов ИАГ были определены  $\epsilon_0$  и  $\epsilon_\infty$  — низко- и высокочастотные пределы реальной компоненты комплексной диэлектрической постоянной кристаллов чистого ИАГ соответственно около 11,9 и 3,5. Величина  $\epsilon_\infty$  практически не зависит от характера и примеси TR, величина же  $\epsilon_0$  возрастает до 17,5 при замещении 6 % атомов иттрия редкими землями Dy, Er, Tm, Yb.

По данным изучения Е. Н. Шурыгиным и Г. Л. Ахметовой диэлектрической постоянной кристаллов  $Y_3Al_5O_{12}$  и ИАГ, легированных Dy, Ho, Er, Tm, Yb в любых концентрациях, в диапазоне частот от 50 Гц до 1 МГц значение действительной составляющей диэлектрической постоянной  $\epsilon_r'$  не превышает 12.

Погрешность определения значений  $\epsilon_r$  составляет  $\pm 3$  %. С погрешностью  $\pm 15$  % рассчитаны значения  $\epsilon_0 = 11,7$  и  $\epsilon_\infty = 3,65$  для граната по экспериментально наблюдавшимся частотам максимумов в ИК-спектре отражения с использованием известной аналитической техники Крамерса — Кронига.

С целью уточнения значений диэлектрической постоянной кристаллов граната состава  $Y_3Al_5O_{12}$ — $TR_3Al_5O_{12}$  во ВНИИСИМСе были измерены  $\epsilon_0$  с максимально возможной погрешностью в диапазоне частот  $10^2$ — $10^6$  Гц и на частоте  $3,34 \cdot 10^9$  Гц. Определение диэлектрической постоянной кристаллов граната в диапазоне частот  $10^2$ — $10^5$  Гц выполняли по методу плоского конденсатора с помощью прецизионного моста типа 1620А «Дженерал рэдио компани», обеспечивающего точность измерения емкости  $\pm 0,01$  %. Погрешность измерения емкости на частоте  $10^6$  Гц не превышала  $\pm 2$  % за счет использования моста с индуктивно связанными плечами (МЛЕ-9А). Измерение  $\epsilon_0$  на частоте  $3,34 \cdot 10^9$  Гц проводили резонансным методом (методом малых возмущений) при возбуждении колебаний  $E_{010}$  в цилиндрическом резонаторе.

В этом случае максимальная погрешность определения  $\epsilon_0$  составляла  $\pm 1$  %. Образцы для измерений в диапазоне  $10^2$ — $10^6$  Гц

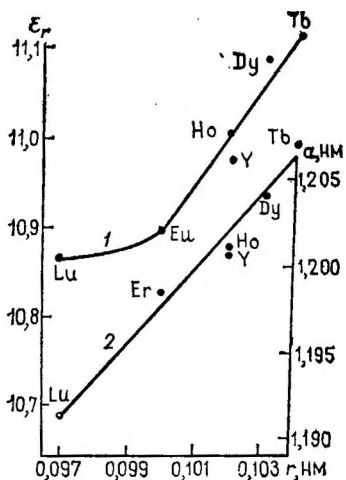


Рис. 77. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  (1) и параметра элементарной ячейки  $a$  (2) от радиуса  $TR^{3+}$ -иона в кристаллах  $TR_3Al_5O_{12}$

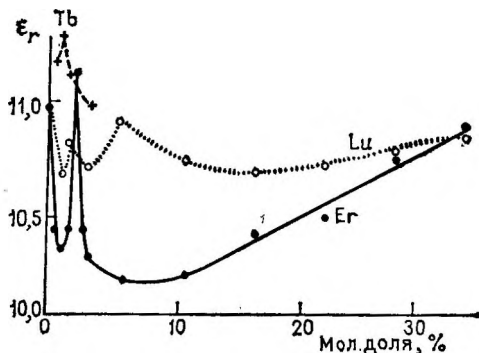


Рис. 78. Зависимость относительной диэлектрической проницаемости  $\epsilon_r$  твердых растворов граната от содержания Tb, Lu, Er

готовили из кристаллов  $(Y_{1-x}TR_x)_3Al_5O_{12}$ , где  $TR — Tb^{3+}, Dy^{3+}, Ho^{3+}, Er^{3+}, Lu^{3+}$  в виде пластин длиной  $15 \pm 0,01$  мм, шириной  $15 \pm 0,01$  мм и толщиной  $15 \pm 0,005$  мм, а на частоте  $3,34 \cdot 10^9$  Гц — в виде стержней длиной  $60 \pm 0,1$  мм, шириной  $1,83 \pm 0,005$  мм и толщиной  $1,83 \pm 0,005$  мм. Размеры контролировались горизонтальным компаратором ИЗА-2. За счет наблюдения столь высокой точности измерения образцов удалось реализовать вышеуказанную приборную погрешность определения  $\epsilon_r$  на частотах  $10^6$  и  $3,34 \times 10^9$  Гц и обеспечить погрешность определения  $\epsilon_r$  при измерении мостом 1620 А не менее  $\pm 0,5\%$ .

Ионные радиусы элементов в существенной мере зависят от координации кислородного окружения в структуре решетки. В связи с этим при выявлении корреляционной зависимости каких-либо характеристик кристаллов от ионных радиусов входящих в состав этих кристаллов элементов необходимо учитывать занимаемую указанными элементами позицию в структуре кристалла. Ионы  $Y^{3+}$  и  $TR^{3+}$  занимают в структуре гранатов додекаэдрическую позицию (в случае нарушения стехиометрии граната при недостатке  $Al^{3+}$  лишь небольшая часть указанных ионов может замещать  $Al^{3+}$  в  $a$ -позиции). В соответствии с этим на рис. 77 представлена зависимость измеренной на частоте 1 кГц диэлектрической постоянной гранатов от ионного радиуса  $Y^{3+}$  и замещающих иттрий  $TR^{3+}$ , находящихся в восьмерной координации. Как видно, от линейной зависимости в наибольшей мере отклоняется  $Lu_3Al_5O_{12}$ . Это может быть объяснено тем, что  $Lu^{3+}$ , характеризующийся наименьшим ионным радиусом из всех  $TR$ , в большей мере входит в решетку кристалла в октаэдрическую позицию ( $a$ -узлы) [8].

Концентрационные зависимости  $\epsilon_r$  для  $(Y_{1-x}TR_x)_3Al_5O_{12}$  в области малых концентраций легирующей примеси осложнены экстремумами, величины которых неодинаковы для различных TR и не всегда воспроизводимы для кристаллов одинакового состава, но с различных циклов кристаллизации (рис. 78).

Исследования показали, что в диапазоне частот  $10^2$ — $10^6$  Гц отсутствует дисперсия диэлектрической постоянной; величины  $\epsilon_r$  на частоте  $3,34 \cdot 10^9$  Гц не отличаются от измеренных на частотах  $10^2$ — $10^6$  Гц более чем на 1 %.

*Спектроскопические исследования кристаллов граната и алюмината иттрия.* При синтезе ИАГ с редкоземельными элементами возникает необходимость в определении структурного положения последних, а также в выявлении в составе кристаллов неконтролируемых примесей. Решение этой задачи затруднено, поскольку часть редкоземельных элементов непарамагнитна, что исключает возможность применения метода электронного парамагнитного резонанса.

Одним из методов решения подобных задач, разработанных в последнее время, является редкоземельное спектроскопическое зондирование — использование спектральных свойств ионов лантаноидов для изучения строения их окружения [13].

Применение для определения строения окружения ионов спектров самих ионов имеет явное преимущество перед классическими методами инфракрасной (ИК) спектроскопии и комбинационного рассеяния (КР). В ИК и КР спектры дают вклад все элементы структуры исследуемых систем, как правило, многоатомных, что приводит к многочисленным наложениям спектральных линий, в то время как на оптических спектрах ионов-зондов отражается лишь влияние ближайшего окружения этих ионов. В качестве редкоземельного зонда наиболее часто используется европий.

В ИРЭ АН под руководством В. Ф. Золина проведены исследования электронно-колебательных (ЭК) спектров европия в ИАГ, лютеций-алюминиевом гранате (ЛАГ) и алюминате иттрия (АИТ), результаты которых приводятся в настоящем разделе. Монокристаллы граната для этих целей были выращены методом горизонтальной направленной кристаллизации на установке «СГВК» при вакууме ( $P \leq 0,01$  Па). В качестве тиглей использовались молибденовые контейнеры (лодочки, вмещающие 250—300 г шихты).

Исходные компоненты: оксиды иттрия (марка ИтО-1), лютеция (ЛюО-2), европия (ЕвО-2) и алюминия (квалификация «ч.д.а.»). Компоненты смешивались в соотношении, отвечающем стехиометрической формуле иттрий-алюминиевого граната  $Y_3Al_5O_{12}$ . Легирующие добавки  $Lu_2O_3$  и  $Eu_2O_3$  вводились из предположения, что  $Lu^{3+}$  и  $Eu^{3+}$  входят в структуру граната вместо  $Y^{3+}$ . Рост кристаллов осуществлялся на ориентированную затравку. Скорость кристаллизации 4 мм/ч, охлаждения 85 К/ч. Полученные кристаллы бесцветны (или со слегка фиолетовым оттенком), прозрачны, размеры:  $2,0 \times 8,0 \times 1,0$  см.

Таблица 55

Некоторые физические свойства иттрий-лютециевых гранатов с европием

Формульный состав исходной шихты	$a$ , нм	$\rho$ при 0° С, г/см <sup>3</sup>
$Y_{2,95}Eu_{0,05}Al_5O_{12}$	1,2014	4,553
$Y_{2,7}Lu_{0,25}Eu_{0,05}Al_5O_{12}$	1,2001	4,712
$Y_{2,45}Lu_{0,5}Eu_{0,05}Al_5O_{12}$	1,1992	4,954
$Y_{1,95}Lu_{1,0}Eu_{0,05}Al_5P_{12}$	1,1982	5,305
$Y_{1,45}Lu_{1,3}Eu_{0,05}Al_5O_{12}$	1,1967	5,688
$Y_{0,95}Lu_{2,0}Eu_{0,05}Al_5O_{12}$	1,1957	5,983
$Lu_{2,95}Eu_{0,05}Al_5O_{12}$	1,1919	6,693

Была выращена серия твердых растворов в системе  $Y_3Al_5O_{12}$  —  $Lu_3Al_5O_{12}$ , в которой при постоянной концентрации  $Eu^{3+}$  0,05 формульного количества от трех атомов иттрия в формуле граната, концентрация лютеция постепенно увеличивалась (концентрационный шаг 0,17 формульного количества) до полного замещения иттрия (табл. 55).

Аналогично выращивались кристаллы алюмината иттрия, скорость кристаллизации алюмината 8 мм/ч, концентрация европия 0,017 от количества иттрия. Спектры возбуждения люминесценции кристаллов при температурах 77 и 300 К регистрировались на частотах  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F$ , переходов  $Eu^{3+}$  в области 560—710 нм, с помощью монохроматора МДР-23, ФЭУ-51 и интегратора PAR-160 и BCI-280. Спектры люминесценции записывались на той же установке при возбуждении в области  ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_0$  или  ${}^5D_0 \leftarrow {}^7F_1$  переходов  $Eu^{3+}$ .

Полученные спектры люминесценции ИАГ и АИТ с европием не отличаются от приведенных П. А. Арсеньевым и другими исследователями и соответствуют центрам люминесценции, образующимся при замещении иттрия европием. Точечная группа симметрии центров люминесценции европия в ИАГ и ЛАГ близка к  $D_2$ . В этом случае электродипольные переходы менее интенсивны, чем магнитодипольный  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  переход, поэтому при получении спектров возбуждения ИАГ и ЛАГ люминесценция регистрировалась в области штарковских компонент  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$  перехода (табл. 56). При возбуждении АИТ люминесценция регистрировалась в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$  перехода. Для интерпретации ЭК-полосы в спектрах люминесценции ЛАГ, ИАГ и АИТ (участки спектров в области  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$  перехода иона  $Eu^{3+}$ , см. рис. 79) использовались ИК и КР спектры гранатов и алюминатов, изученные В. П. Нареллом, П. Алэном, Дж. Мейсом, а также ЭК спектры неодима [13] и итербия, изученные Р. А. Бучаненом в гранатах. Согласно В. П. Нареллу, гранаты принадлежат пространственной группе  $Ia3d(O_h^{10})$ . Элементарная ячейка этих кристаллов содержит восемь формульных единиц. При учете только трансляционной неэквивалентности 24 механических степеней свободы в центре зоны

Таблица 56

Частоты переходов в спектрах  $\text{Eu}^{3+}$  в ИАГ, АИТ

ИАГ, $\text{см}^{-1}$	АИТ, $\text{см}^{-1}$	Интерпретация
17200	17218	$\left. \begin{array}{l} {}^5D_0 - {}^7F_0 \\ {}^5D_0 - {}^7F_1 \end{array} \right\}$
16943	16938	
16841	16920	
16711	16770	
16281	16407	$\left. \begin{array}{l} {}^5D_0 - {}^7F_2 \end{array} \right\}$
16218	16284 осл.	
16171	—	
15913	—	
15886	15848 сл.	$\left. \begin{array}{l} {}^5D_0 - {}^7F_3 \end{array} \right\}$
15385 пл.	15396 ср.	
15373 сл.	15300 сл.	
15319 ср.	15251 ср.	
15242 с.	—	$\left. \begin{array}{l} {}^5D_0 - {}^7F_4 \end{array} \right\}$
15225 ср.	—	
14613 пл.	14362 ср.	
14607 ср.	—	
14426 ср.	—	
14386 ср.	14263 сл.	
14353 с.	14166 осл.	
14341 пл.	14081 с.	
14170	14067 с.	
14106	13970 сл.	

Бриллюэна, при  $\vec{k} \approx 0$ , относятся к следующим типам симметрии:  $5A_{1u} + 3A_{1g} + 5A_{2u} + 5A_{2g} + 10E_u + 8E_g + 14T_{1g} + 18T_{1u} + 14T_{2g} + 16T_{2u}$ . В предположении кубической симметрии  $A_{1g}$ -,  $E_g$ -,  $T_{2g}$ -моды колебаний активны в спектрах комбинационного рассеяния,  $T_{1u}$ -моды активны в ИК спектрах. При малых  $\vec{k}T_{1u}$  моды расщепляются на продольные и дважды вырожденные поперечные моды колебаний. Орторомбические алюминаты лантанидов относятся к пространственной группе  $Pbnm(D_{2h}^{16})$  и содержат четыре формульные единицы в элементарной ячейке. 60 механических степеней свободы относятся к следующим типам симметрии:  $7A_{1g} + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g} + 8A_{1u} + 8B_{1u} + 10B_{2u} + 10B_{3u}$ . Из них степени свободы  $7A_{1g} + 7B_{1g} + 5B_{2g} + 5B_{3g}$  активны в спектрах комбинационного рассеяния,  $7B_{1u} + 9B_{2u} + 9B_{3u}$  — в ИК спектрах.

Сопоставление линий в ЭК, ИК и КР спектрах позволяет связать полосы ЭК спектров со сдвигами  $80\text{—}230\text{ см}^{-1}$  относительно  ${}^5D_0 - {}^7F_0$  перехода европия с трансляционными колебаниями с участием катионов. Линии со сдвигами  $230\text{—}480\text{ см}^{-1}$  можно отнести к либрационным и трансляционным колебаниям тетраэдров  $\text{AlO}_4^{5-}$  и к деформационным ( $\nu_4$ ) колебаниям этих тетраэдров, сильно связанным с колебаниями катионов,  $480\text{—}600\text{ см}^{-1}$  — к проявлению деформационных ( $\nu_2$ ) колебаний  $\text{AlO}_4^{5-}$ , обособленную группу линий со сдвигами в области  $660\text{—}850\text{ см}^{-1}$  — к валентным колеба-

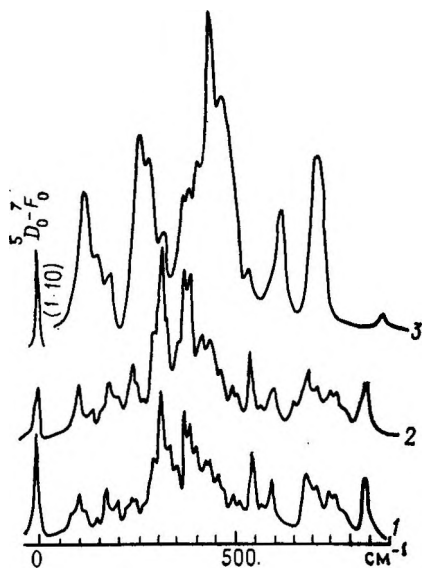


Рис. 79. Электронно-колебательные полосы  ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ -перехода европия в спектрах возбуждения люминесценции в кристаллах:

1 — ЛАГ; 2 — ИАГ; 3 — АИТ

ниям ( $\nu_3$  и  $\nu_1$ ). При замене иттрия лютецием в ЭК спектрах наблюдается уменьшение частот колебаний в области  $80\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , в которые дают вклад катионы, в частности, появляется «плечо» в области  $80\text{ см}^{-1}$ . Наблюдается также увеличение частот валентных колебаний тетраэдров  $\text{AlO}_4^{5-}$  в области  $680\text{--}850\text{ см}^{-1}$ , связанное с уменьшением ионного радиуса катионов.

В отличие от ЭК спектров гранатов, в ЭК спектрах АИТ заметно снижение числа и увеличение протяженности ЭК полос, связанное с уменьшением размеров элементарной ячейки АИТ по сравнению с ИАГ. Некоторое снижение коротковолновой границы ЭК спектра в случае алюмината свидетельствует о меньшей степени обособленности тетраэдров  $\text{AlO}_4^{5-}$  в этом кристалле, что приводит к большему вовлечению катионов в высокочастотные колебания решетки.

ЭК спектры АИТ и ИАГ резко отличаются друг от друга из-за различия размеров и симметрии элементарных ячеек этих кристаллов, поэтому они могут быть использованы для установления структуры кристаллов, а также для оценки величины тушения люминесценции лантанидов в кристаллах.

При возбуждении люминесценции ИАГ и ЛАГ с европием в области  $560\text{--}570\text{ нм}$  были обнаружены полосы, по-видимому, относящиеся к электронным переходам неконтролируемой примеси самария  ${}^6H_{5/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}\text{Sm}^{3+}$ . При этом удается зарегистрировать люминесценцию самария, пики (в  $\text{см}^{-1}$ ) которого относятся к следующим энергетическим уровням:  $17911, 17870, 17587\text{--}17570$  — к уровню  ${}^4G_{5/2}$ ;  $3849, 3811, 3744, 3607, 3543, 3509, 3497$  — к уровню  ${}^6H_{11/2}$ ;  $2593, 2548, 2446, 2384, 2233$  — к уровню  ${}^6H_{9/2}$ ;  $1394, 1352, 1122, 1000$  — к уровню  ${}^6H_{7/2}$ ;  $227, 118, 0$  — к уровню  ${}^6H_{5/2}$ . Симметрия окружения самария в этих центрах по-прежнему близка к инверсионной, так как в спектре люминесценции наиболее интенсивны переходы  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{7/2}$  и  ${}^4G_{5/2} \rightarrow {}^6H_{5/2}$ , которые разрешены как магнитнодипольные.

По-видимому, центры люминесценции самария в ИАГ аналогичны центрам люминесценции европия. В спектрах люминесценции заметен также вклад неконтролируемой примеси хрома. Ионы хрома дают в спектрах люминесценции интенсивную дублетную

полосу с максимумами 692,7 и 694,2 нм и широкую ЭК полосу [13].

Таким образом, исследования показали, что ЭК спектры европия могут быть использованы для установления структуры кристалла, определения структурного положения редкоземельного элемента в кристаллах, выявления неконтролируемых примесей.

## Метод Чохральского

Методом Чохральского выращивают достаточно крупные монокристаллы граната высокой оптической однородности, прежде всего для лазерной техники. К достоинствам этого метода следует отнести возможность визуального наблюдения за процессом выращивания кристалла, извлечения кристалла из расплава на любом этапе выращивания, изменения геометрической формы кристалла в процессе выращивания, автоматизации процесса выращивания кристалла. Недостатком метода Чохральского можно считать необходимость использования тиглей из дефицитного иридия. Кроме того, выращивание высококачественных кристаллов методом вытягивания из расплава требует прецизионного технического исполнения систем вытягивания и вращения кристалла, вращения тигля, стабилизации температурного режима, создания заданных градиентов температуры в зоне кристаллизации, особенно радиальных.

Во ВНИИСИМСе на протяжении ряда лет велись работы по выращиванию методом Чохральского монокристаллов ИАГ с  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  для изучения спектрально-люминесцентных и генерационных свойств. Указанные кристаллы — перспективный материал для создания лазеров с генерацией на нескольких длинах воли в области 1,6—2,9 мкм.

Основное требование к кристаллам лазерного применения — высокая оптическая однородность по длине кристалла. Получению таких монокристаллов ИАГ с ионами  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  и были посвящены исследования, которые проводились в ФИАНе под руководством В. В. Осико с участием А. А. Шабалтая, а затем продолжены во ВНИИСИМСе.

## Оборудование и условия выращивания

Выращивание монокристаллов граната методом Чохральского осуществлялось на отечественных установках «Донец-3», «Кристалл-603» и импортной установке фирмы «Вико». В первых двух установках применяется индукционный нагрев тигля, в импортной установке — резистивный нагрев. Кристаллы выращивались в условиях вакуума в ростовой камере ( $10^{-3}$ — $10^{-4}$  Па) или в атмосфере азота или аргона особой чистоты ( $1 \cdot 10^5$ — $1,5 \cdot 10^5$  Па) из иридиевых тиглей и тиглей из сплава на основе молибдена.

В связи с хорошей устойчивостью к расплавам различных оксидов иридий широко используется в качестве тигельного мате-



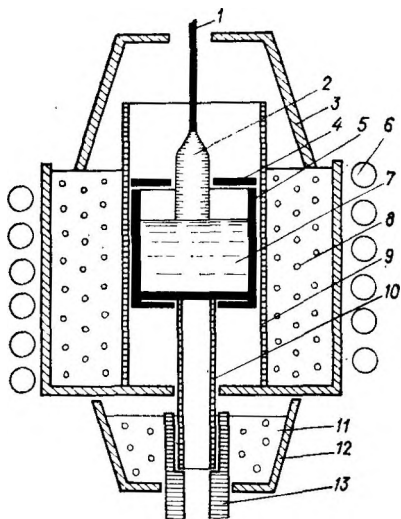


Рис. 80. Схема кристаллизатора:

1 — затравочная проволока; 2 — кристалл; 3 — теплоизолирующая керамика из алунда; 4 — диафрагма; 5 — тигель; 6 — индуктор; 7 — расплав; 8 — теплоизолирующая керамика из оксида иттрия; 9 — молибденовая труба; 10 — молибденовый тиглержержатель; 11 — поддон; 12 — алундовая керамика; 13 — держатель

готовления тиглей был найден сплав на основе молибдена, наиболее устойчивый к расплавам ИАГ в условиях вакуума. В спектрах оптического поглощения кристаллов граната, выращенных в тиглях из указанного сплава, и кристаллов, выращенных из иридиевых тиглей, имеется характерное отличие. В первом случае область прозрачности начинается с 0,28 мкм, во втором — с 0,24 мкм. По оптической однородности кристаллов видимой разницы не обнаружено.

Устойчивость любых молибденсодержащих тиглей к расплавам  $Al_2O_3$  существенно хуже, чем к расплавам ИАГ. Это объясняется большим количеством кислорода, выделяющегося в результате диссоциации  $Al_2O_3$ . Проведенные опыты показали, что в условиях вакуума при  $P=2 \cdot 10^{-3}$  Па и  $t \approx 2050^\circ C$  скорость испарения расплава оксида алюминия в 2—3 раза выше скорости испарения расплава граната.

Газообразные продукты диссоциации  $Al_2O_3$  взаимодействуют также с теплоизолирующей керамикой из оксида иттрия, которая обычно размещается вокруг тигля. Это взаимодействие ведет к обогащению засыпки оксидом алюминия и образованию низкотемпературной эвтектики. Происходит расплавление засыпки, расплав стекает вниз и оголяет тигель, что ведет к неконтролируемому изменению температуры.

риала при выращивании высокотемпературных кристаллов методом Чохральского. Однако дефицитность иридия вызывает необходимость поиска новых тигельных материалов, устойчивых к расплавам выращиваемых кристаллов. Рядом исследователей [46, 48] в качестве тигельного материала при выращивании кристаллов методом Чохральского использовался молибден. Однако использование молибденовых тиглей возможно только при содержании в инертной атмосфере водорода. В противном случае происходит образование оксидов молибдена, которые в расплаве снова восстанавливаются, образуя на его поверхности пленку, препятствующую затравливанию и качественному разращиванию кристалла.

В результате экспериментальных исследований по использованию различных металлов, сплавов и других материалов для из-

Таблица 57

Массовая доля примесей (в %, не более) в  $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 

Примесь	$\text{Ho}_2\text{O}_3$ ОСТ—48—203—81	$\text{Er}_2\text{O}_3$ ОСТ—48—204—81	$\text{Tm}_2\text{O}_3$ ОСТ—48—205—81
$\text{Dy}_2\text{O}_3$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
$\text{Ho}_2\text{O}_3$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
$\text{Er}_2\text{O}_3$	$1 \cdot 10^{-3}$	—	$5 \cdot 10^{-4}$
$\text{Tm}_2\text{O}_3$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	—
$\text{Yb}_2\text{O}_3$	—	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
$\text{Lu}_2\text{O}_3$	—	—	$5 \cdot 10^{-4}$
$\text{Y}_2\text{O}_3$	$1 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	—
Ca	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
Fe	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$
Cu	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$
K	—	$1 \cdot 10^{-3}$	—
Si	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-3}$
Cl	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2}$
F	—	$5 \cdot 10^{-3}$	—

Для устранения указанного явления была разработана новая конструкция кристаллизатора (рис. 80). Тигель расположен в молибденовой трубе и не контактирует с засыпаемым оксидом иттрия. Малая (0,3—0,5 мм) толщина трубы делает ее полупрозрачной для высокочастотного электромагнитного поля и не затрудняет нагрев тигля. В то же время молибденовая труба служит дополнительным тепловым экраном, так как разогревается до высокой температуры. Продукты испарения расплава  $\text{Al}_2\text{O}_3$  не доходят до теплоизолирующей засыпки из  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а конденсируются на трубе. Такая конструкция оказалась очень удобной для исследований физико-химических процессов в кристаллизаторе. Тигель с расплавом легко извлекается из кристаллизатора, на него не налипает засыпка. Появилась возможность количественно определять скорость испарения расплава из тигля, исследовать количество и состав осевших на тигель и молибденовую трубу продуктов испарения расплава. Здесь удачно соединились преимущества резистивного и индукционного нагревов. Повысилась производительность установки, так как тигель извлекается и устанавливается в кристаллизатор без его разборки, уменьшился расход теплоизолирующей засыпки из  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , которая не взаимодействует с продуктами испарения расплава. Молибденовая труба на 40—50 мм выше верха тигля, в связи с чем она работает как отжиговая камера для выращиваемого кристалла.

Для выращивания кристаллов ИАГ использовались оксид иттрия марки ИтО-В, оксид алюминия марки для спектрального анализа или таблетки ИАГ марки И-1, оксиды редких земель (табл. 57).

Массовая доля примесей (в %, не более) в  $\text{Y}_2\text{O}_3$  по ОСТ 48—208—81 (ИтО-В) составляет:

Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1·10 <sup>-4</sup>	Co	2·10 <sup>-5</sup>
Sm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1·10 <sup>-5</sup>	Si	1·10 <sup>-3</sup>
Eu <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	—	Mn	2·10 <sup>-5</sup>
Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1·10 <sup>-5</sup>	Cu	2·10 <sup>-5</sup>
Tb <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	1·10 <sup>-5</sup>	Na	5·10 <sup>-4</sup>
Dy <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5·10 <sup>-6</sup>	Ni	2·10 <sup>-5</sup>
Ho <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5·10 <sup>-5</sup>	Ti	5·10 <sup>-5</sup>
Tm <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5·10 <sup>-5</sup>	S	1·10 <sup>-3</sup>
V	2·10 <sup>-5</sup>	P	1·10 <sup>-3</sup>
Fe	2·10 <sup>-4</sup>	Cl	2·10 <sup>-3</sup>
K	5·10 <sup>-4</sup>	Cr	5·10 <sup>-5</sup>
Ca	5·10 <sup>-4</sup>		

Массовая доля примесей (в %, не более) в Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по ТУ 6—09—98—76 (для спектрального анализа) составляет:

П. п. п.	0,3	Mn	0,00005
Fe	0,0005	Cu	0,00005
In	0,0001	Na	0,001
Cd	0,0005	Sn	0,0005
Ca	0,0001	Pb	0,0005
Si	0,0015	Ag	0,0005
Mg	0,0005		

Массовая доля некоторых примесей (в %, не более) в шихте ИАГ марки И-1 по ТУ 6—09—26—254—77 (данные взяты из сопроводительных паспортов на шихту) составляет: Si 3·10<sup>-3</sup>; Fe 6·10<sup>-4</sup>; Mg 6·10<sup>-4</sup>; Pb 5·10<sup>-4</sup>; Cr 1·10<sup>-3</sup> (фактическое содержание Cr в шихте < 5·10<sup>-4</sup> %).

Смесь оксидов состава, стехиометрического состава граната, сплавлялась гарнисажным методом. Для стартового плавления использовались металлический иттрий марки Ит М-Д или металлический алюминий квалификации ОСЧ.

Технология приготовления шихты ИАГ этим методом описана в предыдущей главе.

### Дефекты в кристаллах граната

Основное требование, предъявляемое к кристаллам, используемым в квантовой электронике, — это высокая оптическая однородность. Вопросам изучения оптической однородности и путей устранения или уменьшения дефектов кристаллов ИАГ, выращенных методом Чохральского, посвящено много работ как экспериментальных, так и теоретических.

В кристаллах ИАГ, выращенных методом Чохральского, наблюдаются дефекты, присущие кристаллам, выращенным другими методами (трещины, включения посторонних твердых фаз, продуктов диссоциации оксида алюминия, границы блоков дислокации и другие), а также специфические данному методу дефекты: («объемный» дефект и поперечная полосчатость). Растрескивание кристаллов, обусловливаемое высокими термическими напряжениями, может быть предотвращено уменьшением осевого температурного градиента путем экранирования кристалла сверху.

Газовые включения образуются в основном в результате диссоциации оксида алюминия на газообразные продукты и последующего захвата их растущим кристаллом. Вероятная динамика процесса захвата таких включений детально исследована.

Твердые включения в кристаллах, выращенных методом Чохральского, представлены в основном алюминатом иттрия, образующимся в результате значительного нарушения стехиометрии в связи с диссоциацией  $Al_2O_3$  и испарением продуктов этой диссоциации. Твердые включения нередко представлены частицами тигельного материала и материала тепловых экранов: иридия, молибдена, вольфрама. Вокруг включений всегда образуются розетки повышенных напряжений, дислокаций.

О плотности включений (особенно микровключений) хорошо можно судить по эффекту «Тиндаля» — рассеянию света при прохождении светового пучка через оптически неоднородную среду с образованием светящегося конуса. Для этих целей Б. Кокейн использовал лазерный ультрамикроскоп. Плотность рассеивающих центров, имеющих размеры 0,3—5 мкм, в кристаллах ИАГ сильно зависит от многих технологических факторов: градиентов температуры, скорости роста и др.

Образование блоков в кристалле предотвращается выращиванием его на монокристаллическую затравку со стадией «перетяжки», т. е. сужением диаметра кристалла в начале выращивания до 2—3 мм. Во всех кристаллах наблюдаются дислокации. В большинстве случаев эти дислокации направлены нормально к поверхности фронта кристаллизации. Это устанавливается наблюдением за расположением дислокационных ямок, выявленных травлением на серии поперечных срезов кристаллов. Дислокации, зарождающиеся в зоне резкой смены выпуклой формы фронта кристаллизации на плоскую, ориентируются чаще всего параллельно оси роста, проходя через весь кристалл. При выращивании кристаллов с коническим фронтом кристаллизации дислокации, ориентированные также перпендикулярно фронту кристаллизации, постепенно выводятся на поверхность кристалла.

Содержание дислокаций в кристаллах граната, выращенных методом Чохральского, измеряется величиной порядка  $10^2$ — $10^3$  см<sup>-2</sup>.

Кристаллам, выращенным методом Чохральского, присуща ростовая полосчатость. Эта полосчатость хорошо выявляется в поляризованном свете в виде полос с неравномерным двойным лучепреломлением, обусловленным неравномерным захватом включений и примесей, неравномерностью напряжений в кристалле, что связывается с неравномерной скоростью роста. Ростовая полосчатость характеризуется различной периодичностью. В качестве основных факторов полосчатого роста кристаллов рассматриваются флуктуации температуры в зоне роста, неравномерность скорости перемещения кристалла, асимметрия теплового поля у фронта кристаллизации, концентрационное переохлаждение.

Синусоидальные колебания температуры обычно вызываются конвекцией расплава. Они ослабляются при уменьшении перепада температур в вертикальном направлении. Другие исследователи причиной таких колебаний температуры считают проявление сверхстабильности, которая возникает при синхронном наложении потоков тепла, обусловленных теплопроводностью и конвекцией.

К. Моризейн установил независимость слоистого распределения примеси в кристаллах полупроводников от скорости вытягивания. Изменения температуры в расплаве возникают в момент контакта затравки с расплавом, т. е. при образовании температурного градиента. Дополнительное нагревание уменьшает флуктуации температуры. На основании этого утверждается связь слоистости с конвекционными токами. Выделяются полосы оплавления кристалла. А. Витт и Х. Гейтос выделили шесть типов слоистости, из них три связывают с вращением. Флуктуации температуры расплава при вытягивании кристаллов из расплава нельзя отнести на счет регулирования температуры, они являются следствием нерегулярной конвекции, поскольку величина флуктуации возрастает с повышением температуры роста, с увеличением температурных градиентов в расплаве и над расплавом.

Флуктуации температуры в зоне роста вызывают флуктуации скорости роста и, как следствие, неравномерный захват примесей и нарушение стехиометрии, что приводит к возникновению напряжений, различию показателя преломления, образованию полосчатости [18].

Некоторые исследователи полосчатость связывают с концентрационным переохлаждением. Однако, по мнению Р. Лодиза, концентрационное переохлаждение не играет большой роли в почти чистых расплавах (например, при выращивании кристаллов оксидов неорганических веществ).

Ростовая полосчатость отражает форму границы кристалл — расплав, т. е. фронта кристаллизации (ФК) на всех стадиях выращивания кристаллов. Данные о характере ростовой зональности в объеме кристалла позволяют судить об изменении формы фронта кристаллизации во время его выращивания от сильно выпуклой конусообразной до сильно вогнутой. Известно, что форма фронта кристаллизации зависит от скоростей вытягивания и вращения кристалла, его диаметра и теплопроводности, глубины расплава.

Форма фронта кристаллизации может изменяться постепенно или резко, искусственно (например, путем изменения скорости вращения кристалла) или самопроизвольно (без какого-либо внешнего изменения условий роста). При резком изменении выпуклой формы фронта кристаллизации на менее выпуклую или плоскую форму происходит расплавление центральной части конуса. Г. Зудзик высказал предположение, что такая естественная смена формы фронта кристаллизации связана с критической длиной кристалла, которая определяет величину теплоотвода через него.

Подплавление кристалла происходит в случаях, когда флуктуации температуры превышают величину, при которой флуктуации скорости кристаллизации не превышают скорости вытягивания.

По данным Б. Кокейна и др. [42], изменение выпуклой формы фронта кристаллизации на плоскую и вогнутую в результате увеличения скорости вращения кристалла объясняется изменением свободной конвекции на вынужденную.

Форма фронта кристаллизации определяется соотношением осевого и радиального градиентов температуры, которые зависят от тепло- и массопереноса в расплаве и над ним. Перенос теплоты в расплаве при выращивании кристаллов методом Чохральского осуществляется конвекцией и только в тонком диффузионном слое у фронта кристаллизации кондуктивным способом. Конвекция — это перенос тепла потоками вещества. Причиной конвекции являются: 1) неодинаковая плотность жидкости, обусловленная градиентом температуры (естественная, или свободная конвекция) и 2) принудительное перемешивание жидкости (принудительная конвекция).

Естественная, или свободная конвекция возникает при неравномерном нагреве (снизу) веществ, находящихся в поле силы тяжести. Вещество, нагретое сильнее, имеет меньшую плотность, и под действием архимедовой силы  $F_A$  перемещается относительно менее нагретого вещества.  $F_A = \Delta \rho V$ , где  $\Delta \rho$  — разность плотностей,  $V$  — объем нагретого вещества. Направление силы  $F_A$  и, следовательно, конвекции для нагретых объемов вещества противоположно силе тяжести.

Наряду с тепловой, к естественной конвекции относят концентрационную, термокапиллярную и капиллярно-концентрационную конвекции [26]. Последние две связаны с движением под действием сил поверхностного натяжения, в отличие от конвекций гравитационного типа. Интенсивность термокапиллярной и капиллярно-концентрационной конвекций определяется числами Марангони. Интенсивность тепловой и концентрационной конвекции определяется числами Рэлея:  $Ra = Gr \cdot Pr$ ,  $Ra_D = Gr_D \cdot Sc$ , где  $Gr$  и  $Gr_D$  — соответственно тепловое и диффузионное числа Грасгофа, характеризующие соотношение архимедовых сил, сил инерции и внутреннего трения в потоке,  $Pr$  — число Прандтля ( $\nu/\alpha$ ),  $Sc$  — число Шмидта ( $\nu/D$ ) [26], где  $\nu$  — кинематический коэффициент вязкости,  $\alpha$  — коэффициент температуропроводности,  $D$  — коэффициент диффузии. Число Грасгофа определяется по формуле  $Gr = gL^3\beta\Delta T/\nu^2$ , где  $g$  — ускорение свободного падения;  $L$  — характерный размер потока;  $\beta$  — коэффициент объемного расширения;  $\Delta T$  — градиент температуры.

Возникновение тепловой или концентрационной конвекции происходит выше определенного критического значения числа  $Ra$ . Из всех перечисленных типов естественной конвекции при выращивании кристаллов методом Чохральского определяющее значение имеет тепловая (свободная и принудительная) конвекция. Изучением конвекции жидкости в применении к выращиванию

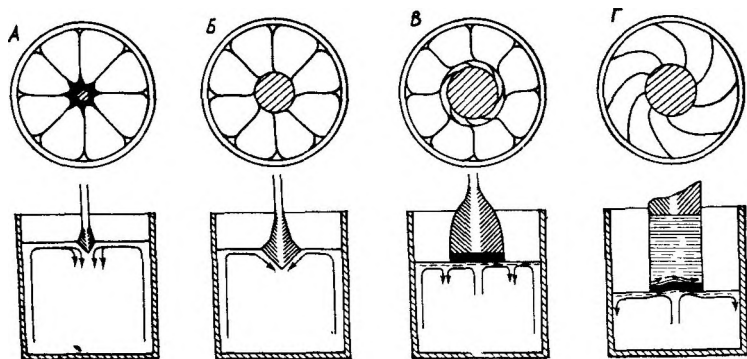


Рис. 81. Схема изменения конвекционных потоков расплава и фронта кристаллизации в зависимости от диаметров кристалла и тигля и критической глубины расплава:

А — начальная стадия роста кристалла; Б — расширение кристалла; В — смена выпуклого фронта кристаллизации на плоский; Г — смена плоского фронта кристаллизации на вогнутый

кристаллов методом Чохральского занималось большое число исследователей. Установлено, что величина тепловой конвекции является функцией температурного градиента в расплаве, скорости кристаллизации, положения и геометрии поверхности раздела кристалл — расплав, вязкости расплава [4].

Свободная конвекция характеризуется потоком расплава от стенок тигля к кристаллу, затем, в связи с охлаждением, расплав под кристаллом опускается вниз ко дну тигля, далее, нагреваясь, поднимается вверх вдоль стенок тигля (рис. 81). Задача принудительной конвекции в расплаве при выращивании монокристаллов методом Чохральского близка к задаче о действии центробежного насоса, в котором слой жидкости около торца кристалла переносится параллельно его поверхности силами трения, а затем выбрасывается наружу под действием центробежной силы. На место отброшенной жидкости поступает другая, подтягиваемая к вращающемуся кристаллу вдоль оси системы [18]. Скорость осевого потока, направленного к кристаллу, быстро падает вблизи его, так как здесь возникают радиальное и касательное течения.

Существует минимум частоты вращения кристалла, при котором возникает вынужденная конвекция. Переход от свободной конвекции к принудительной вызывает изменение конвекционного потока от стенок тигля к кристаллу на обратный поток: подъем расплава с более высокой температурой в центральном столбе жидкости к межфазной границе кристалл — расплав и последующее движение охлажденного расплава к стенкам тигля [42]. Повышение температуры в центральной части фронта кристаллизации ведет к подплавлению конуса кристалла с изменением фронта кристаллизации от выпуклой к плоской или вогнутой в соответствии с изменением положения изотерм.

Смена свободной конвекции на вынужденную может произойти в результате увеличения диаметра кристалла при достижении некоторого критического размера [42].

Установлена линейная связь между диаметром, при котором происходит изменение формы межфазной границы, и скоростью вращения кристалла при выращивании гадолиний-галлиевого сплава. И. Р. Каррутерс [40] дает такую зависимость критического диаметра кристалла ( $d_c$ ) при смене естественной конвекции в расплаве на вынужденную от условий выращивания:

$$d_c = R (g\alpha G_R)^{1/4} (\pi\omega')^{-1/2},$$

где  $\omega$  — частота вращения кристалла;  $G_R$  — радиальный градиент температуры;  $g$  — ускорение свободного падения;  $R$  — радиус тигля;  $\alpha$  — коэффициент теплового расширения расплава, равный  $0,001^\circ\text{C}^{-1}$ ;  $\omega' = 2\pi\omega$ .

В условиях больших вертикальных температурных градиентов или больших частот вращения кристалла ламинарный характер конвекции может смениться турбулентным. Турбулентность проявляется прежде всего в виде вихревых токов, наложенных на обычную конвекцию и не искажающих общего поля последней. Режим течения жидкости характеризуется числом Рейнольдса:  $Re = lv/\nu$ , где  $l$ ,  $v$  — характерные длина потока и скорость движения среды в рассматриваемом течении;  $\nu$  — кинетический коэффициент вязкости. Если  $Re$  меньше некоторого критического числа, режим течения жидкости ламинарный, если  $Re > Re_{кр}$  — режим течения может стать турбулентным. Турбулентный характер конвекции характеризуется низкими значениями чисел Рэлея и Прандтля.

Как указывалось выше, некоторые исследователи связывают ростовую полосчатость с нерегулярной конвекцией. Нерегулярность пространственно-временной структуры конвекции объясняется явлениями перехода к турбулентности. Так, В. И. Полежаев [26] на основании расчетных данных заключает, что увеличение частоты вращения кристалла с переходом к большему числам Рейнольдса ( $Re$  до 3300) при наличии тепловой конвекции приводит к колебательному режиму течения и теплообмена. Вблизи поверхности кристалла наблюдаются значительные осцилляции температуры, которые являются причиной неустойчивости фронта кристаллизации и неоднородности монокристаллов. Взаимодействие течений, возникающих за счет тепловой неустойчивости и вращения кристалла, вызывает периодическое усиление одного типа вихрей и ослабление других типов, и, следовательно, возникают колебания температуры [26].

Нами изучалась конвекция в расплаве и зависимость изменения формы фронта кристаллизации от изменения характера конвекции при выращивании кристаллов ИАГ методом Чохральского на установке «Вико» с резистивным нагревом из тиглей радиусом 2,6 и 3,3 см на затравках, ориентированных по [100]. Частота вращения кристалла  $\omega = 12\text{--}40 \text{ мин}^{-1}$ , скорость вытягивания  $V = 1,2\text{--}5 \text{ мм/ч}$ , атмосфера — аргон  $P \leq 5 \cdot 10^5 \text{ Па}$  или вакуум



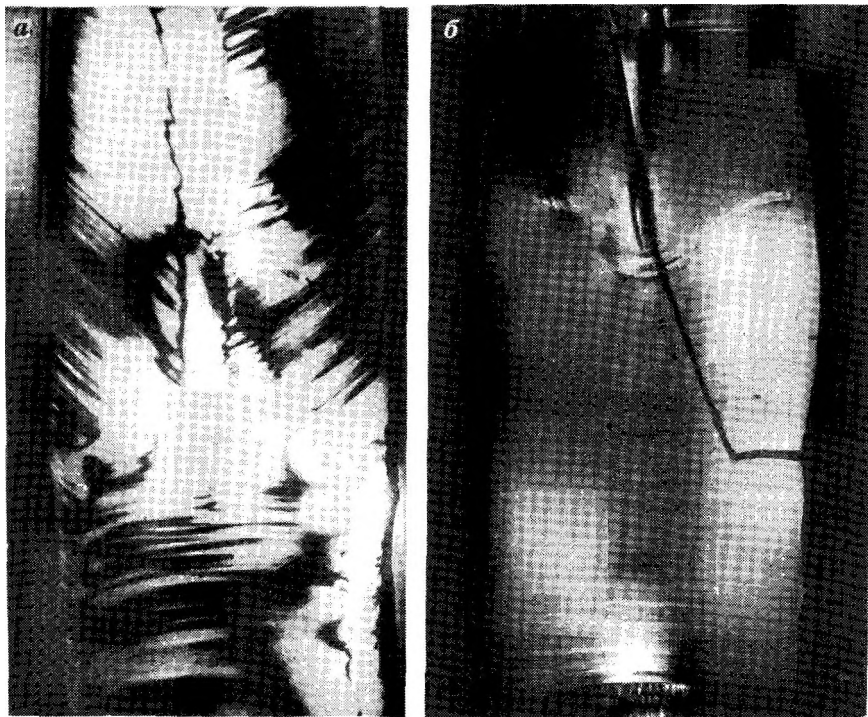


Рис. 82. Продольный разрез кристалла (ув. 1,5):

*а* — смена выпуклого фронта кристаллизации на вогнутый; *б* — смена выпуклого фронта кристаллизации на плоский

$P = 1 \cdot 10^{-4}$  Па. Радиусы выращенных кристаллов  $R_{\text{к}} = 0,5—1,8$  см, длина кристаллов  $l_{\text{к}} = 6,0—18,0$  см.

В начале процесса выращивания кристалла на поверхности расплава наблюдаются конвекционные потоки, направленные от стенок тигля к центральной части, где образуется круглая зона диаметром около 1,0 см с нисходящим потоком расплава (см. рис. 81). Такой тип движения расплава соответствует свободной, т. е. тепловой конвекции. На данной стадии выращивания кристаллов устойчивой формой фронта кристаллизации является выпуклая (коническая). При достижении некоторого критического уровня расплава в тигле характер конвекции резко изменяется. В подкристалльной части возникает восходящее движение расплава, характерное для вынужденной конвекции. Свободная конвекция сохраняется по периферии тигля. По мере дальнейшего выращивания кристалла вынужденная конвекция постепенно вытесняет свободную конвекцию до полного исчезновения следов последней. При появлении вынужденной конвекции происходит резкое изменение фронта кристаллизации с выпуклой на менее выпуклую (рис. 82, *а*) или плоскую (см. рис. 81). При этом про-

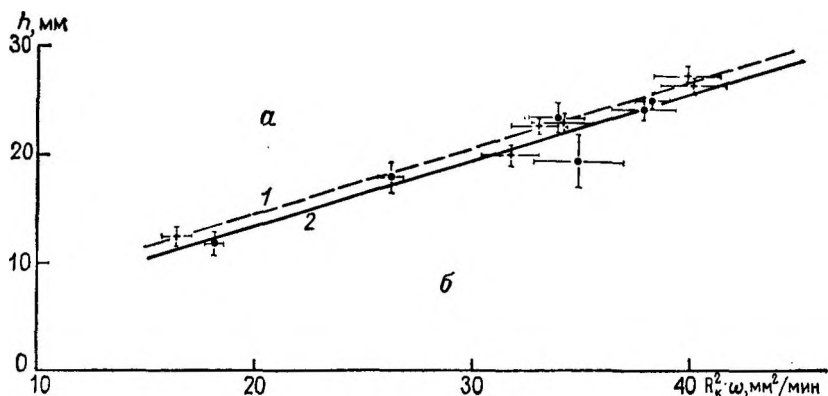


Рис. 83. Зависимость формы фронта кристаллизации ИАГ от условий выращивания:

1 и 2 — радиусы тигля соответственно 26 и 33 мм; а и б — области роста соответственно с выпуклым и плоским фронтами кристаллизации

исходит растворение конуса кристалла. В некоторых условиях происходит смена формы фронта кристаллизации только в центральной его части, а по периферии форма фронта кристаллизации остается конической (см. рис. 82, б). Это объясняется тем, что граница между областями расплава с вынужденной и свободной конвекциями располагается под фронтом кристаллизации по его периферии.

На заключительной стадии выращивания кристалла фронт кристаллизации приобретает слабо вогнутую форму (см. рис. 82, а). Иногда наблюдаются следы подплавления.

Как уже указывалось выше, исследователями было установлено, что переходу от свободной конвекции к вынужденной способствует увеличению радиуса кристалла и частоты вращения.

Согласно И. Р. Каррутерсу [40], при выращивании кристаллов в условиях вращения число Рейнольдса, характеризующее соотношение инерционных сил и вязкости расплава, определяется выражением  $Re = 4\pi R_k^2 \omega \nu^{-1}$ , где  $\omega$  — частота вращения кристалла,  $\text{мин}^{-1}$ ;  $R_k$  — радиус кристалла, мм;  $\nu$  — кинематическая вязкость расплава,  $\text{мм}^2/\text{мин}$ . С увеличением числа Рейнольдса увеличивается интенсивность вынужденной конвекции.

По результатам проведенных во ВНИИСИМСе исследований выявлена зависимость перехода от свободной конвекции к вынужденной с резким изменением формы фронта кристаллизации также от глубины расплава  $h$ . Эксперименты при различных значениях радиуса кристалла и частоты его вращения позволили установить соотношения  $R_k^2 \omega - h$ , при которых происходит резкое изменение формы фронта кристаллизации от выпуклой к плоской (рис. 83). Критическая глубина расплава, при которой происходит изменение типа конвекции расплава, вычислялась по разности

объемов кристалла, росшего с выпуклым фронтом кристаллизации (с учетом разности плотностей кристалла и расплава), и общего объема расплава в тигле. С уменьшением глубины расплава от 3 до 1 см критическая величина произведения  $R_k^2\omega$  уменьшается примерно в 3 раза [27].

Для кристаллов, выращенных методом Чохральского с выпуклым фронтом кристаллизации, характерно присутствие так называемого объемного дефекта, характеризующегося повышенной концентрацией примеси в сердцевине выращиваемого кристалла. В поперечном сечении кристалла объемный дефект наблюдается в виде лепестков просветления в скрещенных николях, что обусловлено возникновением двойного лучепреломления из-за напряжений в кристалле. Размер этого дефекта в поперечном сечении кристалла определяется размером площади развития на фронте кристаллизации гранных форм. Рельеф фронта кристаллизации хорошо сохраняется при быстром отрыве растущего кристалла от расплава. В этом случае в центре выпуклой поверхности роста кристалла наблюдаются три или четыре плоских грани овальной формы, иногда одна грань, перпендикулярная к направлению роста. На периферии конуса также бывает несколько граней овальной формы.

Объемный дефект является результатом развития пирамиды роста рационального направления, соответствующего  $F$ -грани (грани, принадлежащей к равновесным формам).

Х. С. Багдасаровым и другими исследователями было установлено, что при выращивании кристаллов ИАГ вдоль направлений  $[110]$  и  $[111]$  ограниющие фронт кристаллизации плоскости принадлежат к системам  $\{110\}$  и  $\{211\}$ . При положении грани, перпендикулярном к направлению кристаллизации по  $\langle 111 \rangle$ , эта грань, естественно, отвечает индексу  $(111)$ .

В. М. Гармаш показал, что число и расположение граней на фронте роста кристаллов граната зависят от направления выращивания. Морфологическая симметрия граней соответствует симметрии направления выращивания кристалла.

«Эффект грани» выявляется благодаря значительному различию концентраций примеси. На основании этого некоторые исследователи [18] образование гранных форм роста (фасеток) при выращивании кристаллов методом Чохральского объясняют избирательной адсорбцией примеси на той или иной кристаллографической грани и концентрационным переохлаждением. Различная степень захвата примесей гранными и негранными поверхностями роста кристаллизации вызывает возникновение на границе гранных и негранных форм сильных напряжений и дислокаций.

По данным А. А. Чернова и Х. С. Багдасарова, образование гранных и негранных форм роста обуславливается соотношением процессов, определяющих поверхностную кинетику, и процессов тепло- и массопереноса. Если скорость кристаллизации определяется поверхностной кинетикой, фронт кристаллизации огранен. Если скорость кристаллизации контролируется процессами тепло-

переноса, фронт кристаллизации имеет округлую форму. Следовательно, граничные формы должны наблюдаться при малых значениях осевого градиента температуры, а неграничные — при больших градиентах. Размер граней связан с осевым градиентом температуры следующей зависимостью:  $d = 2\sqrt{2\Delta T_{\max}R/G_0}$ , где  $d$  — средний размер грани;  $\Delta T_{\max}$  — максимально допустимое переохлаждение между центром и краем грани;  $R$  — радиус кривизны фронта кристаллизации:  $G_0 = \frac{x_p G_p + x_k G_k}{x_p + x_k}$  — приведенный осевой градиент температуры;  $G_p$  и  $G_k$  — осевые градиенты температуры в сторону расплава и кристалла;  $x_p$  и  $x_k$  — коэффициенты теплопроводности расплава и кристалла.

В соответствии с приведенным выражением эффект грани уменьшается при увеличении осевого градиента температуры или уменьшении радиального градиента температуры, т. е. приближении фронта кристаллизации к плоской форме.

При росте кристаллов реализуются два механизма роста. Грани как наиболее плотноупакованные поверхности растут по тангенциальному механизму и являются атомно-гладкими, неграничные поверхности фронта кристаллизации растут по нормальному механизму и являются атомно-шероховатыми [3]. Скорость роста атомно-шероховатой поверхности не зависит от направления, а переохлаждение на фронте кристаллизации чрезвычайно мало. В результате фронт имеет округлую форму и совпадает с изотермической поверхностью, имеющей температуру плавления. Участки с гранями, растущими по тангенциальному механизму, требуют для своего роста значительного переохлаждения.

Во ВНИИСИМСе проведены исследования зависимости характера развития граничных форм на фронте кристаллизации от степени термонизации тигля сверху и снизу, т. е. от изменения вертикального температурного градиента. Кристаллы выращивались вдоль направления [100]. По результатам исследований установлено, что вертикальный температурный градиент, пропорциональный теплоотводу  $Q$ , уменьшается от  $Q_1$  к  $Q_v$  (рис. 84, табл. 58). Однозначной зависимости размера граней на фронте кристаллизации от температурного градиента нет. Однако размер граней {110} при уменьшении  $\Delta T$  несколько увеличивается (хотя и не линейно), что соответствует существующим представлениям. Одновременно с этим происходит уменьшение выпуклости фронта кристаллизации (рис. 85). С увеличением частоты вращения кристалла размер грани уменьшается [42].

Изменение теплопроводности кристаллов также влияет на форму фронта кристаллизации. Большая величина оптического поглощения диспрозий-алюминиевого граната (ДАГ) по сравнению с ИАГ обуславливает больший температурный градиент в кристаллах ДАГ и, как следствие, меньшую степень развития граничных форм на фронте кристаллизации.

Площадь грани уменьшается с увеличением выпуклости поверхности фронта кристаллизации. При вогнутом фронте кристал-

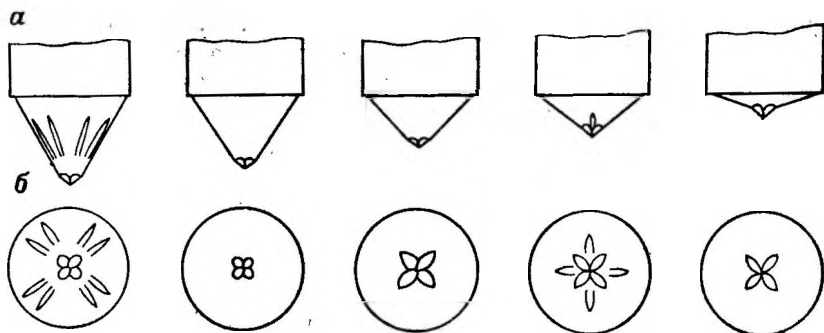


Рис. 84. Схема изменения фронта кристаллизации ИАГ с уменьшением теплоотвода от тигля (слева направо):

*a* — вид сбоку; *б* — вид снизу

лизации образование граней не происходит, поскольку в этом случае плоские участки попадают в зону перегрева.

В связи с вышеизложенным наиболее радикальный способ предотвращения объемного дефекта — выращивание кристалла с плоским фронтом кристаллизации при оптимальных скорости роста и температурных градиентах, а именно с малыми скоростями при интенсивном перемешивании расплава и при наличии достаточно больших температурных градиентов у границы раздела фаз. Получение однородного в поперечном сечении кристалла возможно также при развитии одной грани по всей поверхности фронта кристаллизации.

И, наконец, известно, что чрезмерное увеличение радиуса выращиваемого кристалла относительно радиуса тигля вызывает резкое увеличение плотности дислокаций в кристалле.

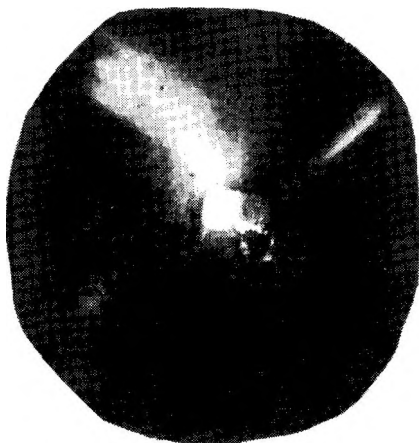


Рис. 85. Кристалл ИАГ, выращенный вдоль оси [100] с минимальным «объемным» дефектом (ув. 3)

Экспериментальными исследованиями установлена зависимость интенсивности развития гранных форм на фронте кристаллизации от соотношения радиусов кристалла и тигля ( $R_k/R_T$ ). Кристаллы выращивались в направлении [100], [111] с постепенным расширением диаметра до  $R_k/R_T = 0,4 \div 0,5$ . Газовая среда в ростовой камере — азот, давление  $1,5 \cdot 10^5$  Па. Полученные кристаллы разрезались на тонкие пластинки, перпендикулярные направлению роста, которые затем изучались поляризационно-оптическим методом. По серии таких поперечных сре-

Таблица 58

Величина диаметра «объемного» дефекта  $d$  при различных углах наклона образующей конуса кристаллизации

Номер кристалла	Теплопровод	$\alpha$	$\beta_{\{110\}}$	$\beta_{\{211\}}$	$d, \text{ мм}$
1	$Q_{\text{I max}}$	$59^{\circ}00'$	$45^{\circ}$	$64^{\circ}00'$	1,1
2	$Q_{\text{II}}$	49 10	45	—	1,6
3		49 20	45	—	1,5
4	$Q_{\text{III}}$	45 40	45	—	3,4
5		44 10	45	—	3,0
6		45 00	45	—	4,0
7		44 10	45	—	2,3
8		44 10	45	—	4,5
9	$Q_{\text{IV}}$	42 20	45	—	3,0
10		40 40	45	—	2,7
11		39 50	45	$35^{\circ}00'$	3,0
12	$Q_{\text{V min}}$	35 40	45	—	4,3

Примечание:  $\alpha$  — угол между осью роста кристалла и нормалью к образующей конуса кристаллизации;  $\beta_{\{110\}}$  и  $\beta_{\{211\}}$  — углы между осью роста кристалла и нормалью соответствующей грани.

зов можно проследить постепенное изменение формы «объемного» дефекта вдоль кристалла. На рис. 86, а и б пластины соответственно 1—11 и 1—7 характеризуют части кристаллов, выращенных при соотношении  $R_k/R_T \leq 0,3$ , пластины соответственно 12—22 и

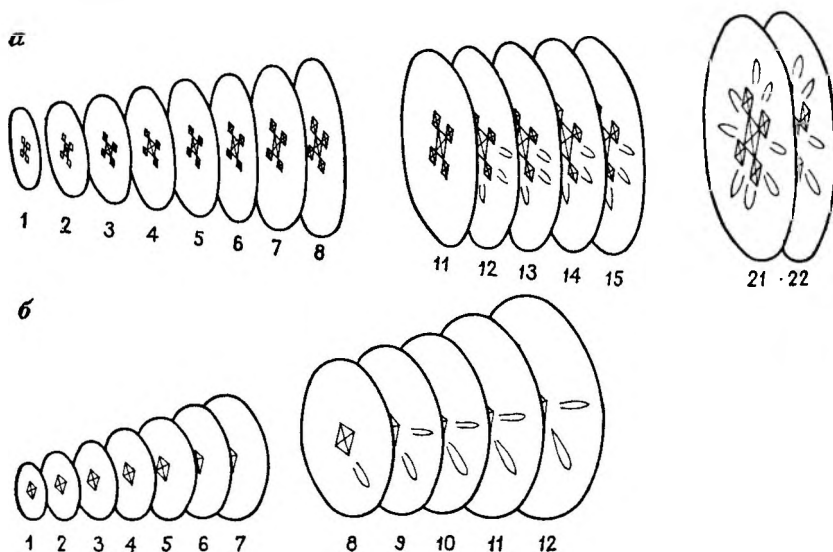


Рис. 86. Схема изменения «объемного дефекта» ИАГ при увеличении радиуса кристалла:

а — в плоскости (100); б — в плоскости (111); 1—22 — пластины толщиной 1 мм (пластины 9, 10, 16—20 на «а» разрушены)

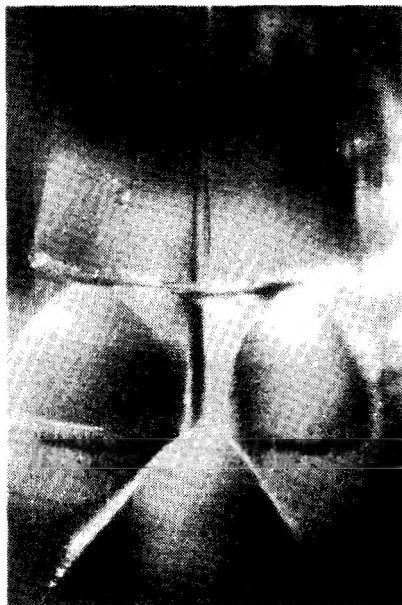


Рис. 87. Выход двух граней {211} и одной {110} на боковой поверхности конуса расширения ИАГ, выращенного вдоль оси [111]. Ув. 4

8—12 характеризуют части кристаллов, выращенных в условиях  $R_k/R_T > 0,3$  (до 0,5). При  $R_k/R_T > 0,3$  на фронте кристаллизации, кроме граней {110}, появляются грани {211} и поперечный размер «объемного» дефекта увеличивается, что ведет к уменьшению объема оптически однородной части кристалла.

Кроме граней на фронте кристаллизации на боковой поверхности кристаллов также наблюдается развитие гранных форм. Так, например, по данным Коккейна и других исследователей, при выращивании кристаллов ИАГ в направлении [111] кристаллы ограничены с боков шестью гранями типа {211}, параллельными оси роста и придающими кристаллу гексагональную форму.










Проведены исследования зависимости степени развития граней на боковой поверхности кристаллов ИАГ от вертикальных темпе-

ратурных градиентов и ориентировки кристаллов. Использовались монокристаллические затравки, ориентированные по основным кристаллографическим направлениям с низкими индексами: [100], [110], [111]. Кристаллы выращивались на установке «Донец-3» из иридиевых тиглей  $R_T = 2,0$  см в среде азота ( $P = 1 \cdot 10^5$  Па) и в условиях вакуума ( $P = 1 \cdot 10^{-3}$  Па). Изменение условий теплоотвода осуществлялось различными вариантами экранирования тигля. Частота вращения кристалла  $\omega = 20—30$  мин<sup>-1</sup>, скорость вытягивания  $V = 3—5$  мм/ч. В условиях максимальных температурных градиентов происходит наибольшее развитие граней на поверхности кристаллов (табл. 59, рис. 87). На поверхности конуса расширения кристалла, выращенного на затравку, ориентированную по оси [111], в условиях максимальных температурных градиентов развивается 12 граней. При переходе к заданному диаметру кристалла число граней уменьшается до шести (см. рис. 87).

В случае температурных флуктуаций в процессе выращивания кристаллов наблюдается локальное появление гранных форм на боковой поверхности кристаллов. Согласно данным ряда исследователей, легирование монокристаллов различными примесями ведет к изменению их габитуса. В результате исследований влияния некоторых примесей на степень развития гранных форм поверхности кристаллов установлено, что введение в состав шихты V, Cr,

Таблица 59

Типы кристаллов ИАГ, выращенных в условиях различного теплоотвода от расплава

Степень термоизоляции тигля		Форма сечения кристалла		
		Ориентация затравки		
Дно тигля	Верх тигля	[100]	[110]	[111]
Полностью открыто	Поверхность расплава полностью открыта			
Закрито шайбой из $Y_2O_3$ с диаметром отверстия, равным 1/2 диаметра тигля	Над расплавом шайба из $Y_2O_3$ с диаметром отверстия, равным 1/2 диаметра тигля			
Полностью закрыто	Над расплавом шайба из $Y_2O_3$ и цилиндр из $Al_2O_3$ диаметром 1/2 диаметра тигля			

Co, Ga, Sc в количестве 0,01—3 % несущественно влияет на ограничение кристаллов ИАГ; ионы  $Li^{1+}$  в количестве до 1 % уменьшают степень ограничения кристаллов; примеси Be до 0,05 % и Mg до 0,5 % способствуют развитию граней {110}. Более высокие концентрации указанных компонентов ведут к ухудшению оптической однородности кристаллов.

Изучение оптической однородности кристаллов ИАГ с различной степенью ограничения поверхности показало, что плотность рассеивающих центров в кристаллах прямо пропорциональна развитию гранных форм.

### Нестехиометрия расплава и травление кристаллов граната

Выращивание кристаллов ИАГ в условиях вакуума позволяет очищать расплав от легколетучих примесей, например примесей переходных элементов. Кроме того, в условиях вакуума расплав меньше загрязняется материалом конструктивных элементов кристаллизатора. Поэтому «вакуумные» кристаллы ИАГ характеризуются не только лучшей оптической однородностью, но и обладают более высокой радиационной стойкостью, чем кристаллы, выращенные в газовой среде. Однако в условиях вакуума в ростовой камере из расплава ИАГ испаряются также продукты диссоциации оксида алюминия, в результате чего происходит нарушение стехиометрического соотношения кристаллообразующих ионов в расплаве. Обоеднение расплава ИАГ ионами кислорода приводит к появлению в структуре граната кислородных вакансий, которые образуют центры окраски (ЦО-2). Б. Кокейн показал, что даже незначительное отклонение состава расплава от стехиометриче-



ского значительно ухудшает светопропускание ИАГ. Нарушение стехиометрического соотношения компонентов существенно влияет и на сам процесс выращивания ИАГ: изменяется габитус кристалла, т. е. происходит изменение относительных скоростей роста кристалла по различным кристаллографическим направлениям; при выращивании из расплава на фронте кристаллизации наблюдается ячеистый рост; нарушается однородность расплава и происходит захват включений второй фазы в кристалл. И, наконец, в условиях вакуума наблюдается заметное травление боковой поверхности кристаллов ИАГ продуктами испарения расплава. Перечисленные явления ухудшают оптическую однородность ИАГ и уменьшают полезное сечение кристалла.

Нами изучено влияние некоторых технологических параметров на интенсивность травления боковой поверхности монокристаллов ИАГ, выращенных из расплава методом Чохральского в условиях вакуума. Экспериментально установлено, что испарение расплава из тиглей, изготовленных из сплава на основе молибдена, более интенсивно, чем из иридиевых тиглей. Так, за цикл выращивания кристалла ИАГ продолжительностью 50 ч из тигля первого типа радиусом 3,3 см испарилось около 25 % первоначальной массы расплава. Боковая поверхность монокристаллов, выращенных из этих тиглей, протравливается сильнее, чем в случае выращивания из иридиевых тиглей.

Изучено влияние отклонений от стехиометрии расплава на травление поверхности монокристаллов ИАГ, выращиваемых в вакууме ( $P = 1 \cdot 10^{-3} \div 1 \cdot 10^{-4}$  Па) методом Чохральского. Выращивание кристаллов осуществлялось на установке «Вико» в тиглях, изготовленных из сплава на основе молибдена радиусом 3,3 см. Использовались таблетки шихты ИАГ ТУ 6—09—26—254—77, сверхстехиометрические добавки  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  марок ИтО-В и «Хч для спектрального анализа». Скорость выращивания кристалла 3 мм/ч, частота вращения затравок  $13—30 \text{ мин}^{-1}$ , продолжительность пребывания кристаллов ИАГ над зеркалом расплава от 30 до 150 ч.

Исследован характер травления боковой поверхности кристаллов ИАГ, выращенных из расплавов: а) со сверхстехиометрической добавкой оксида иттрия (мол. доля 2 %); б) стехиометрического состава; в) со сверхстехиометрической добавкой оксида алюминия (мол. доля 2 %); г) со сверхстехиометрической добавкой оксида алюминия (мол. доля 4 %).

Установлено, что травящее воздействие испарений расплава на боковую поверхность кристалла усиливается с увеличением соотношения  $Al_2O_3/Y_2O_3 > 5/3$ . Поверхность кристалла, выращенного из расплава с избытком оксида иттрия, покрыта редкой сетью бороздок глубиной до 0,05 см. Кристалл, выращенный из расплава стехиометрического состава, покрыт более развитыми субпараллельными бороздками глубиной до 0,1 см. У кристаллов, выращенных из расплавов, обогащенных оксидом алюминия, вся боковая поверхность протравлена, бороздки сливаются между собой, образуя густую сеть. Глубина травления достигает 0,3 см.

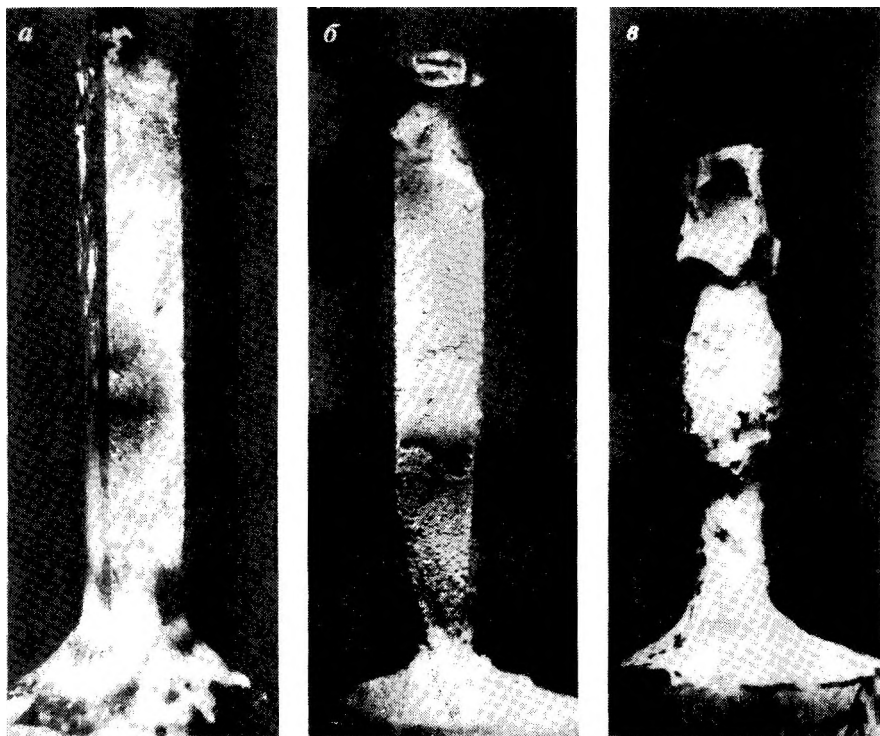


Рис. 88. Характер травления затравок при выращивании кристаллов ИАГ (ув. 2) в условиях вакуума:

*а* — стехиометрического состава; *б* — со сверхстехиометрической добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (мол. доля 2 %); *в* — со сверхстехиометрической добавкой  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (мол. доля 4 %)

Визуальные наблюдения за растущим кристаллом показывают, что его травление происходит над поверхностью расплава. На начальных этапах выращивания весь кристалл растет с гладкой боковой поверхностью в течение нескольких часов. Затем на его свободной поверхности над расплавом начинается образование бороздок травления, причем область кристалла, непосредственно примыкающая к зеркалу расплава, во время всего процесса выращивания остается гладкой и начинает протравливаться при удалении от расплава на 0,5—1,0 см.

На рис. 88 показаны затравки, на которых были выращены кристаллы ИАГ из расплавов. Боковые поверхности затравок были предварительно отполированы. Затравки соприкасались с расплавом только своими нижними торцами, их боковые поверхности с расплавом не контактировали. Затравка, на которой был выращен кристалл из расплава стехиометрического состава, полностью сохранила свою форму, лишь ее боковая поверхность стала матовой (см. рис. 88, *а*). Две другие затравки (см. рис. 88, *б*, *в*)

интенсивно протравлены. Наиболее сильно изменилась затравка, на которой был выращен кристалл из расплава с наибольшей добавкой оксида алюминия (см. рис. 88, в).

Приведенные данные свидетельствуют о том, что травление кристаллов ИАГ в процессе их роста происходит именно над зеркалом расплава. Механизм травления поверхности растущего кристалла ИАГ можно объяснить следующим образом. Продукты термической диссоциации оксида алюминия, испаряющиеся с зеркала расплава, конденсируются на растущем кристалле и в зоне высокой температуры взаимодействуют с его поверхностью, образуя низкотемпературные эвтектики. В результате этого взаимодействия состав поверхностного слоя кристалла изменяется от ИАГ в сторону эвтектики ИАГ,  $Al_2O_3$ , которая имеет более низкую температуру плавления по сравнению с температурой плавления граната. Образующийся на поверхности кристалла расплав эвтектического или близкого к нему состава стекает вниз по кристаллу, оставляя характерные бороздки стекания жидкой фазы, т. е. протравливает поверхность ИАГ.

Известно несколько способов травления кристаллов ИАГ: в смеси газов  $SF_4$  и  $SF_6$ , химическая полировка и травление кристаллов в смеси серной и ортофосфорной кислот при температуре 473—573 К. Последний процесс характеризуется выделением вредных паров кислот. Кроме того, во избежание обезвоживания ортофосфорной кислоты и ее перехода в пирофосфорную травление проводят в присутствии паров воды, что усложняет технологический процесс.

Известен способ обработки кристаллов травлением в расплавах:  $PbO$ ,  $B_2O_3$ ,  $PbF_2$ ,  $BaO$ ,  $BaF_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $V_2O_5$  и  $Li_2CO_3$  при температурах 1373—1473 К. Указанному способу присущ ряд недостатков. Травление кристаллов проводится в тех же условиях, в которых выращиваются кристаллы методом из раствора в расплаве, что приводит наряду с процессом травления к некоторому перераспределению и перекристаллизации вещества на поверхности кристалла и соответственно к искажению результатов. Кроме того, в названных условиях поверхность обрабатываемого кристалла загрязняется компонентами растворителя за счет ионного обмена между кристаллом и расплавом. При извлечении из травителя на обрабатываемую поверхность кристалла налипают расплавы, что особенно проявляется при использовании барийсодержащих расплавов. При остывании на поверхности кристалла появляются сколы и микротрещины в местах контакта с застывшими каплями расплава, обусловленные различным тепловым расширением растворителя и кристалла. Остатки растворителя удаляются с помощью дополнительной технологической операции — кипячения в разбавленных кислотах.

Во ВНИИСИМСе разработан способ обработки кристаллов в расплаве смеси металлов, входящих в состав обрабатываемого кристалла при избытке одного из компонентов [27]. Травление осуществляется с изотермической выдержкой в течение 0,01—0,1 ч

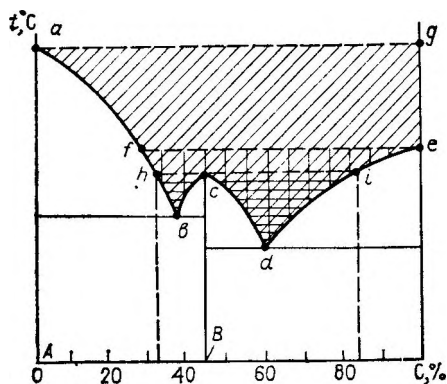


Рис. 89. Диаграмма состояний условной системы  $A-C$

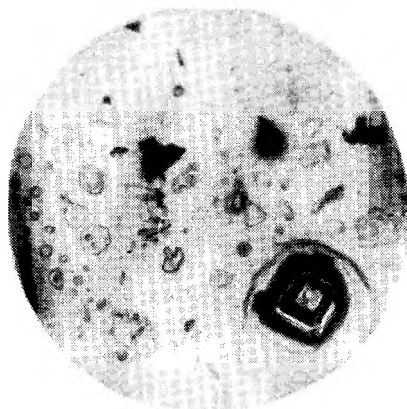


Рис. 90. Фигуры травления на плоскости (100) кристаллов ИАГ (ув. 160)

в области температур на 1—5 К ниже температуры плавления кристалла и на 1—5 К выше температуры плавления смеси веществ. При таком способе обработки на поверхности кристалла не наблюдается механических повреждений и загрязнений, так как составы расплава и кристалла отличаются только соотношением компонентов. При погружении кристалла в расплав в указанных условиях происходит растворение части кристалла. Равномерность травления обеспечивается изотермической выдержкой кристалла в расплаве в течение 0,01—0,1 ч. Указанным способом можно обрабатывать кристаллические соединения, образующиеся в системах, диаграмма состояний которых близка приведенной на рис. 89,  $A$ ,  $B$  и  $C$  — оксиды металлов, причем  $A$  и  $C$  могут быть сами соединениями простых оксидов металлов. Тогда диаграмму состояний следует рассматривать как часть общей диаграммы состояний простых оксидов. Кроме кристаллического соединения  $B$  в расплаве смеси компонентов  $A$  и  $C$  могут обрабатываться также и кристаллы  $A$ ,  $C$ .

Состав и температура плавления кристаллов  $A$ ,  $B$  и  $C$  определяются соответственно точками  $a$ ,  $c$  и  $e$  на рис. 89. Кривая  $abcde$  является линией ликвидуса системы. Обработка кристалла  $A$  может производиться в области температур и составов расплава смеси компонентов  $A$  и  $C$ , лежащей внутри замкнутой кривой  $abcdega$ . Область составов и температур расплава для обработки кристалла  $C$  ограничивается замкнутой кривой  $fecdef$ ; для обработки кристалла  $B$  существуют две области составов и температур расплава, ограниченные кривыми  $hbch$  и  $cdic$ .

Диапазон составов и температур расплавов для обработки конкретных кристаллов определяется диаграммой состояний конкретной системы. В соответствии с диаграммой состояний системы

$Y_2O_3 - Al_2O_3$  расплав смеси  $xY_2O_3 \cdot yAl_2O_3$  в широком диапазоне составов имеет температуру плавления ниже температуры плавления граната. Эвтектика  $Y_2O_3 - \text{ИАГ}$  имеет температуру плавления 2138 К, эвтектика  $\text{ИАГ} - Al_2O_3$  — температуру плавления 2033 К. Кристалл, помещенный в расплав шихты, в которой молярные доли  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  составляют соответственно 10—51 и 49—90 % (кроме стехиометрии граната), при температуре ниже температуры плавления граната будет растворяться.

Экспериментально установлено, что наиболее качественная обработка поверхности и селективное травление ИАГ происходят в расплаве эвтектической смеси компонентов  $Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  при температурах 2103—2173 К. Время травления — от 5 с до 2 мин. Например, в расплав с соотношением  $Y_2O_3 : Al_2O_3 = 1 : 3$  при температуре  $2103 \text{ К} \pm 50 \text{ К}$ , давлении аргона (марки ОСЧ) в установке  $P = 5 \cdot 10^5 \text{ Па}$ , с частотой вращения  $\omega = 30 \text{ мин}^{-1}$  и скоростью опускания 7 мм/мин погружен стержень ИАГ сечения  $0,45 \times 0,45 \text{ см}^2$ . Через 2 мин стержень со скоростью 70 мм/мин извлечен из расплава. На длине 1,4 см сечение стержня линейно изменилось от исходного до  $0,36 \times 0,36 \text{ см}$ . Скорость травления составила 0,45 мм/мин; травление происходило равномерно по всей длине стержня. На всех четырех гранях образца наблюдается четкая граница травления поверхности в виде ступени от шероховатой раковистой поверхности к ровной с четкими фигурами селективного травления кристаллов в местах выхода дислокаций (рис. 90). Ямки травления имеют симметрию 4-го порядка. Таким же способом может быть выявлен и другой дефект, называемый гофрировкой соответствующей полосчатости, образование которой обуславливается кристаллизационным переохлаждением.

Оптимальные температуры травления кристаллов в расплаве смеси компонентов А и С определяются эмпирически. Кристалл, предназначенный для травления, закрепляется на штоке, режим травления подбирается пробными погружениями нижней части кристалла в расплав. В случае переохлаждения расплава начинается нарастание на кристалл твердой фазы, в случае перегрева расплава кристалл подплавляется: оптимальной является область температур расплава, при которых кристалл не оплавляется и не обрастает твердой фазой. В этом случае протравленная поверхность кристалла оказывается свободной от видимых невооруженным глазом остатков расплава и не требует специальной очистки. В то же время при 50-кратном увеличении на поверхности кристалла видны налипшие на нее оптически анизотропные, пластинчатые кристаллы, имеющие форму треугольников, ромбов, шестиугольников (см. рис. 90). Согласно диаграмме состояний системы  $Y_2O_3 - Al_2O_3$ , в переохлажденном расплаве смеси  $xY_2O_3 \cdot yAl_2O_3$  при  $x/y < 1/3$ , кроме жидкой, присутствует твердая фаза  $\alpha-Al_2O_3$ . Оптический анализ твердой фазы, нарастающей на кристалл в случае переохлаждения расплава, показал присутствие двух кристаллических фаз ИАГ и  $\alpha-Al_2O_3$ . Учитывая сказанное, а также морфологию пластинчатых кристалликов, налипших на поверхность

ИАГ, их можно считать кристаллами  $\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$ . Уменьшить загрязнение поверхности кристалла этой фазой можно, обрабатывая кристалл при температурах гораздо выше температур плавления шихты, в которой молярная доля  $\text{Y}_2\text{O}_3$  составляет 25 %, а  $\text{Al}_2\text{O}_3$  75 %.

Разработанный способ обработки кристаллов позволяет травить кристаллы в условиях, близких к условиям выращивания, что особенно важно для изучения реальной структуры кристаллов и процессов растворения и кристаллизации. Кроме того, данный способ может найти применение при полировке труднообрабатываемых кристаллов и изделий из них.

В приложении к кристаллам ИАГ, выращиваемым из расплава, наиболее оптимальными условиями для травления являются расплавы, составы которых сходны, но не равны стехиометрическому составу граната, а температуры близки, но ниже температуры плавления граната. Расплавы смеси оксидов иттрия и алюминия должны быть перегреты выше температуры своего плавления настолько, чтобы кристаллы ИАГ, помещенные в них, растворялись достаточно медленно, т. е. избирательно, по различным кристаллографическим направлениям.

Таким образом, механизм травления поверхности кристаллов ИАГ при выращивании кристаллов в условиях вакуума подтверждает предположение об эвтектической природе соединений, протравливающих бороздки на поверхности кристаллов. Это позволило предложить способ травления кристаллов ИАГ в расплавах смеси оксидов иттрия и алюминия. Определены оптимальные составы и режимы обработки для селективного травления кристаллов ИАГ. Показано, что разработанный способ травления позволяет получать большую информацию о процессе кристаллизации ИАГ по сравнению с известными методами селективного травления этого кристалла.

### *Спектрально-люминесцентные и генерационные характеристики кристаллов граната с гольмием и тулем*

Выращивание и исследование кристаллов  $(\text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm})_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  проводились сначала одним из авторов настоящей работы в ФИАНе [32], а затем во ВНИИСИМСе. Основные задачи работ по выращиванию и исследованию кристаллов указанного состава следующие: 1) получение наиболее оптически однородных кристаллов; 2) поиск наиболее оптимальных с точки зрения спектрально-люминесцентных и генерационных параметров концентраций ионов-активаторов Ho, Er, Tm, необходимых для получения высокоэффективной генерации в ИК диапазоне длин волн.

В связи с близостью ионных радиусов указанных ионов-активаторов и ионов иттрия в восьмерной координации образование ИАГ с различным содержанием этих компонентов не представляет особых технологических трудностей (гранаты таких составов образуют непрерывные ряды твердых растворов). Все они могут вхо-

дить частично в октаэдрические узлы кристаллической решетки, что приводит к возникновению нового типа активаторных центров [32].

Стимулированное излучение среднего ИК диапазона необходимо для решения ряда фундаментальных и прикладных задач. Диапазон длин волн 1,5—3 мкм наименее перекрыт кристаллическими лазерами. К настоящему времени эффект стимулированного излучения (СИ) зарегистрирован более чем для 200 активированных диэлектрических кристаллов. Самый представительный класс этого ряда — класс оксидных лазерных кристаллов с упорядоченной структурой. По распространенности активаторов в лазерных кристаллах после ионов неодима следуют ионы гольмия, эрбия, тулия.

К числу интересных как с научной, так и прикладной точек зрения, лазерных кристаллов относятся кристаллы ИАГ с примесью ионов  $\text{Ho}^{3+}$ . Впервые эффект СИ ионов  $\text{Ho}^{3+}$  на переходе  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  с длиной волны  $\lambda_r \approx 2,1$  мкм был обнаружен в 1965 г. Л. Ф. Джонсоном и его коллегами. В качестве сенсibilизаторов они вводили в кристалл ионы  $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ . В дальнейшем, сенсibilизируя ион  $\text{Ho}^{3+}$  ионами  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$  в ИАГ, им удалось получить генерацию в импульсном режиме на основном лазерном переходе иона  $\text{Ho}^{3+}$  с порогом генерации  $P_r = 15$  Вт и к. п. д. 5 %. Затем сообщалось о повышении мощности генерации в «смешанном» гранате до 20 Вт и даже до 50 Вт при к. п. д. 6,5 %.

Ряд работ посвящен изучению механизмов взаимодействия активных ионов в ИАГ, а также способам предотвращения радиационного старения кристаллов ИАГ с Ho, Er, Tm. Обращает на себя внимание тенденция к увеличению концентрации активных ионов в кристалле-матрице; так, Х. С. Багдасаровым и другими исследователями ион  $\text{Y}^{3+}$  уже полностью замещен активными ионами  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Yb}^{3+}$ , причем молярная доля  $\text{Ho}^{3+}$  в кристалле составляет ~3,5 %.

Если в рассматриваемых работах концентрация активаторных ионов составляла несколько процентов, то дальнейшие исследования СИ на переходе  $^5I_7 \rightarrow ^5I_8$  дали возможность получить генерацию в  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , однако эффективность СИ в этом кристалле была невысокой, что связано с уменьшением люминесцентного времени жизни состояния  $^5I_7$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  с увеличением его концентрации в ИАГ. Анализ энергетической структуры показывает, что состояние  $^5I_7$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  не должно быть подвержено концентрационному тушению за счет кросс-релаксации, для которой необходимо наличие промежуточных уровней между основным и возбужденным состоянием. Гибель электронного возбуждения наступает при взаимодействии с неконтролируемыми примесями, доставка энергии к которым происходит за счет миграции ее по возбужденным состояниям. С увеличением концентрации активных частиц в кристалле эффективность такого взаимодействия увеличивается. Содержание же редкоземельных примесей в шихте  $\text{Ho}_2\text{O}_3$  марки Го 0-1 составляет около  $10^{-4}$  %. Кроме того, возможно загрязнение

кристалла различными примесями в процессе его выращивания. Поэтому при определении оптимальной концентрации активных ионов в кристалле для получения в нем эффективной генерации более корректными будут те результаты, в которых исследовались кристаллы, выращенные в идентичных условиях на одном и том же оборудовании и из одной партии шихты. В связи с этим во всех экспериментах использовались редкоземельные оксиды и шихта ИАГ максимальной чистоты.

Перечисленные выше данные по генерации ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в ИАГ относятся к экспериментам, проведенным при температуре 77 К или близкой к ней. Новые лазерные возможности рассматриваемых кристаллов были обнаружены Е. В. Жариковым и его коллегами и детально изучены в ФИАНе и ИКАНе при температуре 300 К. Получена генерация на самонасыщающемся переходе  $^4I_{11/2} \rightarrow ^4I_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$  в ИАГ с длиной волны  $\lambda_r$  около 2,94 мкм. Дж. А. Кайрд с коллегами зарегистрировали генерацию при 300 К на переходе  $^3F_4 \rightarrow ^3H_5$  иона  $\text{Tm}^{3+}$  в ИАГ с  $\lambda_r$  около 2,3 мкм. Группой исследователей под руководством А. А. Каминского зарегистрирована генерация на самонасыщающемся переходе  $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  в ИАГ с  $\lambda_r \sim 2,9$  мкм при 300 К. Проанализировать полученные характеристики удалось только после детальных спектроскопических исследований кристаллов ИАГ:  $\text{Ho}^{3+}$ , выполненных в ФИАНе. В гранатах, выращенных из расплава, в отличие от «раствор-расплавных» гранатов, ионы  $\text{Ho}^{3+}$  образуют два существенно различных активаторных центра, что затрудняет идентификацию линий генерации. Низкий квантовый выход люминесценции с состояния  $^5I_6$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  приводит к необходимости введения в ИАГ высоких концентраций этих ионов. Так, для получения генерации на верхнем лазерном переходе  $^5I_6 \rightarrow ^5I_7$  концентрация ионов  $\text{Ho}^{3+}$  доводилась до 15 %, а концентрация ионов  $\text{Er}^{3+}$  составляла 10—100 %. Это позволило коллективу сотрудников ФИАНа и ИКАНа создать эффективный импульсный лазер на кристаллах ИАГ:  $\text{Er}^{3+}$  с  $\lambda_r \sim 2,94$  мкм при 300 К. Причина наблюдавшегося срыва генерации — нарушение инверсионной заселенности метастабильного и конечного состояний, возникающее из-за медленного стока электронов из конечного состояния лазерного перехода. Резервом повышения эффективности генерации на верхних лазерных переходах служит введение в кристалл ионов-деактиваторов конечного состояния. Ими могут быть ионы  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Nd}^{3+}$  для состояния  $^4I_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ . Высказывается предположение о возможности сенсibilизации перечисленными ионами состояния  $^4I_{11/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ . А. А. Каминский с коллегами состояние  $^5I_6$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  в ИАГ сенсibilизировали ионами  $\text{Yb}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{3+}$ , введение которых в несколько раз снизило порог генерации на верхнем лазерном переходе.

И, наконец, еще один путь получения эффективной генерации в ИК-диапазоне: получение генерации на ионах  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  при накачке их излучением неодимового лазера. Таким образом получены генерация ионов  $\text{Er}^{3+}$  в ИАГ с длиной волны генерации



$\lambda_r \sim 1,6$  мкм при комнатной температуре, а также генерация на ионах  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$  в ИАГ с  $\lambda_r \sim 2$  мкм при комнатной температуре и накачке излучением неодимового лазера через полосу поглощения  $\text{Yb}^{3+}$ . Результаты эксперимента свидетельствуют о возможности доведения к. п. д. преобразования длины волны излучения неодимового лазера в двухмикронный диапазон до величин, определенных стоковыми потерями.

Далее рассматриваются результаты изучения в ФИАНе концентрационных зависимостей изменения времен жизни возбужденных состояний  $^5I_6$ ,  $^5I_7$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  и состояния  $^3H_4$  иона  $\text{Tm}^{3+}$  в ИАГ.

Выше указывалось, что сток возбуждения с метастабильного состояния активного иона может происходить за счет взаимодействия с неконтролируемыми примесями, через которые происходят доставка энергии и безызлучательный переход электрона в основное состояние. Содержание микропримесей редкоземельных элементов в различных партиях шихты в пределах ТУ может колебаться. Поэтому для большей корректности исследований все кристаллы  $(\text{Y}, \text{Ho}, \text{Tm})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$  выращивались из одних и тех же партий шихты  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Ho}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ ,  $\text{Tm}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  марок «0000» в идентичных условиях. Затем изготавливались лазерные элементы из кристаллов  $(\text{Y}, \text{Ho})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$ , выращенных в тех же условиях, и изучались их генерационные характеристики. Измерение времен жизни метастабильных уровней лазерных переходов ионов  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  проводилось по известной методике [32]. Ошибка измерений  $\tau_{\text{люм}}$  составляет 10 %. Из данных табл. 60 видно, что повышение концентрации ионов  $\text{Ho}^{3+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$  в ИАГ увеличивает вероятность безызлучательной релаксации возбуждения с метастабильных состояний на неконтролируемые примеси, содержащиеся в шихте. В то же время, если молярная доля  $\text{Tm}^{3+}$  менее 7 %, существенного снижения времени жизни возбужденного состояния  $^5I_6$  этого иона не происходит. Аналогичная ситуация наблюдается при молярной концентрации около 15 % для состояния  $^5I_7$  иона  $\text{Ho}^{3+}$ . Время жизни состояния  $^5I_6$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  не снижается вплоть до полного замещения ионов  $\text{Y}^{3+}$  ионами  $\text{Ho}^{3+}$  в структуре граната. На основании проведенных спектроскопических исследований кристаллов  $(\text{Y}, \text{Ho})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$ , выращенных автором, удалось обнаружить, что в кристаллах алюминиевых гранатов, полученных из расплава, ионы  $\text{Ho}^{3+}$  замещают два типа узлов: додекаэдрические и октаэдрические. При молярной доле активатора  $> 20$  % абсолютное число ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в октаэдрических узлах становится значительным и оказывает влияние на соотношение времен жизни этих уровней. Спектрально-люминесцентные исследования показали, что концентрация ионов гольмия, при которой наблюдается его существенное взаимодействие с состояниями  $^4I_{11/2}$ ,  $^4I_{13/2}$  иона  $\text{Er}^{3+}$ , выше обычно принятых (мол. доля 2 %) в смешанных гранатах.

Генерационные исследования подтвердили возможность получения стимулированного излучения при высоких концентрациях ионов  $\text{Ho}^{3+}$  в ИАГ. Выяснилось, что кристаллы  $(\text{Y}, \text{Ho})_3 \text{Al}_5\text{O}_{12}$  имеют низкие пороги генерации ( $W_{\text{пор}}$ ) на лазерных переходах

Таблица 60

Время жизни  $\tau_{\text{люм}}$  возбужденных состояний метастабильных уровней ионов  $\text{Ho}^{3+}$  и  $\text{Tm}^{3+}$

Характеристика состояний			Единица измерения $\tau_{\text{люм}}$	Молярная доля ионов в расплаве ИАГ, %					
Активаторный ион	Метастабильный уровень	Т, К		0,2	0,5	2	3	5	7
$\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{I}_7$	300	мс	7,0	—	7,5	7,3	7,6	7,6
$\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{I}_7$	77	мс	5,7	—	5,8	6,0	6,0	6,2
$\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{I}_6$	300	мкс	61	—	57	52	52	—
$\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{I}_6$	77	мкс	45	—	49	46	53	—
$\text{Tm}^{3+}$	$^3\text{H}_4$	300	мс	—	9,9	—	11,3	—	—

Характеристика состояний			Единица измерения $\tau_{\text{люм}}$	Молярная доля ионов в расплаве ИАГ, %						
Активаторный ион	Метастабильный уровень	Т, К		9	15	25	35	50	75	100
$\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{I}_7$	300	мс	—	6,5	4,8	3,3	2,5	0,9	0,3
$\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{I}_7$	77	мс	—	5,5	3,7	2,8	1,8	0,7	0,3
$\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{I}_6$	300	мкс	—	50	51	50	49	47	42
$\text{Ho}^{3+}$	$^5\text{I}_6$	77	мкс	—	49	47	45	45	43	39
$\text{Tm}^{3+}$	$^3\text{H}_4$	300	мс	5,6	3,1	1,2	0,5	0,4	0,3	0,3

$^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$ ,  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  иона  $\text{Ho}^{3+}$  (табл. 61) и что выращивание их возможно в тигле из сплава на основе молибдена.

Лазерные элементы на основе кристаллов иттрий-гольмий-алюминиевого граната, выращенных методом Чохральского, исследовались в стандартном осветителе цилиндрического сечения. Возбуждение генерации осуществлялось импульсной лампой ИСПП-2000 с длительностью вспышки около 200 мкс. Резонатор был образован сферическими диэлектрическими зеркалами, установленными конфокально ( $R \sim 500$  мм). Пропускание зеркал на длине волны генерации составляло  $\sim 1\%$ . Излучение анализировалось с помощью монохроматора SPM-2 и регистрировалось неселективным пироэлектрическим фотоприемником (временное разрешение  $\sim 20$  нс). Лазерная генерация фиксировалась на экране осциллографа С-1-37 по типичной картине хаотических пульсаций. Под пороговыми значениями энергии возбуждения понималась минимальная величина энергии, запасенной в конденсаторах блока питания К-3М, при которой наблюдался эффект лазерной генерации.

При молярной доле  $\text{Ho}^{3+} > 15\%$  в ИАГ стимулированное излучение на переходе получить не удалось, потому что при высоких концентрациях  $\text{Ho}^{3+}$  в распаде возбуждений начинают играть основную роль кросс-релаксационные процессы между уровнями  $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$  и  $^5\text{I}_7 \rightarrow ^5\text{I}_8$  с участием фононов. Поэтому стимулированное излучение на переходе  $^5\text{I}_6 \rightarrow ^5\text{I}_7$  не может быть получено, несмотря

Таблица 61

## Результаты исследования стимулированного излучения

Кристалл	Лазерный переход	T, К	$W_{\text{пор}}$ , Дж	$\lambda_r$ , мкм	Длина и диаметр лазерного элемента, мм
$(Y_{0,90}Ho_{0,10})_3Al_5O_{12}$ *	$5I_6 \rightarrow 5I_7$	300	30	$2,9403 \pm 0,0005$	44; 3,9
	$5I_6 \rightarrow 5I_7$	300	20	$2,9403 \pm 0,0005$	44; 3,9
	$5I_7 \rightarrow 5I_8$	77	50	$2,1297 \pm 0,0005$	44; 3,8
$(Y_{0,98}Ho_{0,02})_3Al_5O_{12}$ *	$5I_7 \rightarrow 5I_8$	77	44	2,0975	—
	$5I_6 \rightarrow 5I_7$	300	90	$2,9400 \pm 0,0100$	35; 6,2
	$5I_7 \rightarrow 5I_8$	77	65	$2,1000 \pm 0,0100$	35; 6,2

\* Данные взяты из [31].

\*\* Кристалл выращен в тигле, изготовленном из молибденсодержащего сплава.

Таблица 62

## Характеристика лазерных элементов, полученных из кристаллов ИАГ: Ho

Материал тигля	Кристалл	Длина и диаметр элемента, мм	Г/Л, МПа	$\lambda_r$ , мкм
Иридий	$Y_3Al_5O_{12} : Nd^{3+}$	48; 5,0	0,20	1,06
	$(Y_{0,85}Ho_{0,15})_3Al_5O_{12}$	76; 4,4	0,33	2,10
	$(Y_{0,88}Ho_{0,12})_3Al_5O_{12}$	94; 4,4	0,69	Не обнаружено
Сплав на основе молибдена	$(Y_{0,88}Ho_{0,12})_3Al_5O_{12}$	42; 7,5	0,41	Не обнаружено*
	$(Y_{0,90}Ho_{0,10})_3Al_5O_{12}$	35; 6,2	0,16	2,94 2,10
Молибденовая лодочка (метод ГНК)	$(Y_{0,79}Ho_{0,21})_3Al_5O_{12}$	82; 7,4	0,39	Не обнаружено

\* В кристалле присутствуют включения металла.

на то что концентрационное тушение лазерного уровня  $5I_6$  не наблюдается.

Генерационные параметры лазерного элемента должны быть стабильны в процессе работы. Однако под воздействием ультрафиолетового облучения ламп накачки происходит старение лазерного материала. Подобные изменения в кристаллах граната вызывает и  $\gamma$ -облучение. Исследования показали, что порог генерации  $W_{\text{пор}}$  на длине волны  $\lambda_r = 2,940$  мкм лазерного элемента состава  $(Y_{0,9}Ho_{0,1})_3Al_5O_{12}$ , выращенного в тигле из молибденсодержащего сплава, после  $\lambda$ -облучения дозой  $2,58 \cdot 10^2$  Кл/кг возрастает незначительно: с 90 до 115 Дж.

Изучено также влияние внутренних напряжений в кристаллах

на возможность получения стимулированного излучения (табл. 62). Измерения величины внутренних напряжений проводились с помощью поляриметра ПКС-125.

За эталон был принят стандартный лазерный элемент ИАГ: Nd. Данные о величине фотоупругой постоянной кристаллов  $(Y, Ho)_3Al_5O_{12}$  не известны, поэтому сравнивались только относительные величины напряжений в кристалле  $\Gamma/l$  (где  $\Gamma$  — оптическая разность хода лучей, а  $l$  — длина лазерного элемента). В сильно напряженных кристаллах стимулированное излучение получить не удалось. Кристалл  $(Y_{0,9}Ho_{0,1})_3Al_5O_{12}$ , выращенный в тигле из молибденсодержащего сплава, имеет меньшие внутренние напряжения, чем «эталонный». В этом кристалле не зарегистрировано стимулированного излучения на двух длинах волн. Из этого следует, что тигли из молибденсодержащего сплава могут быть использованы для выращивания кристаллов граната, пригодных для использования в лазерной технике.

## Глава 5

### СИНТЕЗ КАМНЕСАМОЦВЕТНОГО СЫРЬЯ

#### Сапфир

Выращивание монокристаллов рубина и лейкосапфира осуществляется в настоящее время различными расплавленными методами: Вернейля, Чохральского, горизонтальной и вертикальной направленной кристаллизации, видоизмененным методом Киропулоса и др. В 1909 г. М. А. Вернейль [29] впервые получил своим методом голубой корунд (сапфир). В качестве красящих примесей он использовал оксид титана (0,5 %) и магнетит (2,5 %). По данным Г. Смита [29], в настоящее время в шихту добавляют некоторое количество железа. Однако в спектре поглощения следы железа не обнаружены, что указывает на вероятность его улетучивания в процессе роста кристалла.

По данным спектроскопии кристаллов корунда с примесями, выращиваемых методом Вернейля, в структуру корунда железо входит в форме  $Fe^{3+}$ . Концентрация этой примеси имеет отчетливую зависимость от соотношения в пламени водорода и кислорода. Окислительные среды ( $V_{H_2}/V_{O_2} \sim 2-3$ ) наиболее благоприятны для вхождения максимального количества  $Fe^{3+}$  в корунд. Для спектров поглощения этих кристаллов характерна полоса поглощения при 0,26 мкм, связанная с ионами  $Fe^{3+}$ .

Сравнение спектров поглощения искусственных и природных сапфиров показало существование глубоких различий в окраске этих минералов [24]. Для спектров поглощения синего и зеленого природного сапфира характерно сильное поглощение в области 0,80—0,90 мкм, две полосы поглощения в ультрафиолетовой и синей частях спектра (0,38 и 0,45—0,47 мкм) и широкие полосы в области 0,58 и 0,75 мкм. Отличие синего и зеленого цветов обус-

ловлено относительными интенсивностями двух последних полос. У синего цвета интенсивность полосы 0,58 мкм сравнима с интенсивностью полосы 0,45 мкм или даже превышает ее. Если полоса 0,45 мкм небольшой интенсивности и выражена сравнительно слабо, сапфир имеет зеленый цвет.

В спектрах оптического поглощения синтетических сапфиров синего и голубого цветов полоса 0,45 мкм отсутствует. В фиолетово-синей области проявляется полоса поглощения с широким максимумом в области 0,41 мкм. В спектре синего сапфира широкая полоса поглощения имеет хорошо выраженный максимум ~0,58 мкм. Эта полоса уменьшается в спектре голубого сапфира. В фиолетовой и красной частях спектра наклон кривой поглощения более пологий, связанный с отсутствием полос с максимумами 0,38 и 0,88 мкм. Исключение составляют синтетические сапфиры, выращенные из фторидных расплавов или в гидротермальных условиях, в которых появляется полоса 0,88 мкм.

Таким образом, по спектрам оптического поглощения природные и синтетические сапфиры легко различаются. Так, Г. Смит [29] утверждает, что если в спектре оптического поглощения какого-либо камня присутствует полоса 0,45 мкм, можно не сомневаться в его естественном происхождении. На основании результатов сравнения оптических спектров поглощения природных и синтетических сапфиров [24] предложено использовать метод оптической спектроскопии в качестве экспрессного метода их идентификации, позволяющего однозначно и быстро отличать природный сапфир от синтетического.

Вопросам изучения природы окраски синтетических и природных сапфиров посвящен ряд работ. Согласно [24], синяя и синезеленая окраски природного сапфира обусловлены относительными концентрациями  $\text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ : полосы 0,38 и 0,45 мкм обусловлены парами  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ , полоса 0,58 мкм — парами  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ , полоса 0,88 мкм —  $\text{Fe}^{2+}$ . По мнению Г. Смита [29], полоса 0,87 мкм в спектре сапфира обусловлена обменносвязанными парами  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{3+}$ .

Таким образом, в природных сапфирах часть ионов железа образует обменносвязанные пары, причем наряду с одноименными возможны смешанные. Интенсивность синей окраски, по данным [24], увеличивается с увеличением числа пар железа и отношения  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , приближающегося к 1,0. В зеленых природных сапфирах указанное отношение составляет около 0,5, что выражается в большей интенсивности полосы при  $\lambda$  450 нм (пары  $\text{Fe}^{3+}-\text{Fe}^{3+}$ ) по сравнению с интенсивностью полосы при  $\lambda$  580 нм (пары  $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}^{2+}$ ). Наряду с этим в зеленых сапфирах имеет место уменьшение концентрации железа вообще и числа пар железа в частности.

По данным [24], присутствующий в природных сапфирах титан прямого отношения к окраске не имеет. При переходе  $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$  происходит перезахват электрона на титане с образованием  $\text{Ti}^{3+}$ . В отличие от этого, для синтетических сапфиров синего цвета преобладающую роль в окраске играют ионы  $\text{Ti}^{3+}$  (полоса 0,58 мкм)

и  $\text{Fe}^{3+}$ . Появление полосы 0,88 мкм в синтетических сапфирах, выращенных из фторидных расплавов или гидротермальным методом, объясняется тем, что при замещении  $\text{Al}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$  происходит компенсация избыточного отрицательного заряда путем замещения иона  $\text{O}^{2-}$  ионом  $\text{F}^-$  или  $\text{OH}^-$ , т. е. захватом протона в кристаллическую решетку.

Исходя из изложенных представлений были проведены экспериментальные работы по поиску условий выращивания кристаллов сапфира, не отличающихся по оптическим спектрам поглощения от природных. Для получения сапфиров, окраска которых обусловлена вхождением пар  $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{2+}$  и  $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{3+}$ , наиболее перспективен метод выращивания из раствора в расплаве. Этим методом выращивали кристаллы сапфира многие исследователи. Однако, как уже указывалось, все искусственные сапфиры по спектрам оптического поглощения существенно отличаются от природных.

В результате экспериментальных работ были определены условия выращивания кристаллов сапфира, близких к природным по окраске. Первые опыты были поставлены с целью выращивания спонтанных кристаллов синего сапфира. Позднее использовались ориентированные затравки, изготовленные главным образом из лейкосапфира, выращенного методом ГНК или из лейкосапфира, полученного методом Вернейля. Применение в качестве затравок лейкосапфира, выращенного различными методами, не оказало существенного влияния на последующий рост кристаллов на этих затравках. Вначале использовались шлифованные неориентированные бруски. Затем, когда была замечена неодинаковая способность окрашиваться в синий цвет разных пирамид роста кристаллов корунда, стали готовиться ориентированные затравки: 1) круглые плоскопараллельные пластины, вырезанные перпендикулярно к  $L_3$ ; 2) шаровидные шлифованные; 3) пластинчатые, вырезанные параллельно грани гексагональной дипирамиды с символом  $\{2\bar{2}43\}$ . Иногда в опытах в качестве затравки использовались искусственные кристаллы сапфира, выращенные на шаровидной затравке в предыдущих опытах. Такие кристаллы бывают огранены либо гранями гексагональной дипирамиды  $\{2\bar{2}43\}$ , либо гранями той же дипирамиды в комбинации с гранями призмы  $\{11\bar{2}0\}$ , основного ромбоэдра  $\{10\bar{1}1\}$  и пинакоида  $\{0001\}$ .

На затравочных пластинах, вырезанных перпендикулярно к  $L_3$ , были получены хорошо ограненные кристаллы корунда с замутненной (молочного цвета с голубым оттенком) пирамидой роста базисной грани за счет захвата ею мелкочешуйчатой серебристой твердой фазы, выпадающей из расплава одновременно с корундом.

На шаровидных затравках в отдельных опытах были получены изометричные кристаллы сапфира, ограненные гранями гексагональной дипирамиды  $\{2\bar{2}43\}$ , призмы  $\{11\bar{2}0\}$ , основного ромбоэдра  $\{10\bar{1}1\}$  и пинакоида  $\{0001\}$ . При использовании в качестве раство-

рителя вольфрамов на шаровидной затравке вырастали дипирамидальные кристаллы сапфира, ограненные только гранями {2243}.

На затравочной плоскопараллельной пластине, вырезанной примерно параллельно грани {2243}, вырастали уродливые кристаллы сапфира, ограненные комбинацией граней сложных символов. Все опыты по выращиванию кристаллов сапфира проводились на шахтных печах, позволяющих устойчиво получать температуру в камере 1200—1400 °С. Печь разогревалась в течение 10—15 ч, затем в течение 8—12 ч в печи поддерживалась максимальная температура, после чего в расплав опускались затравки. При проведении ростовых экспериментов выявлены оптимальные температурные условия, при которых получались почти бездефектные кристаллы, образовался изометрический кристалл сапфира размером  $2,7 \times 2,1 \times 1,5$  см<sup>3</sup>, а на пластинчатой затравке размером  $1,7 \times 1,7 \times 0,27$  см<sup>3</sup> вырос кристалл размером  $3,6 \times 2,4 \times 0,9$  см. Интересно отметить, что суммарная масса выращенных в этом опыте кристаллов составила 78,0 г при использовании 133 г лейкосапфира в виде кусочков шихты, помещенных под Pt-сетку на дно тигля (в самую горячую зону). Опыт показал, что достаточно крупные кристаллы сапфира можно выращивать и без вращения затравок. В этом случае, кроме участков прозрачного синего, а в отдельных срезах и зеленовато-синего сапфира, получен кристалл с твердыми включениями серебристого чешуйчатого минерала, которые в кабошонах дают эффект «кошачьего глаза».

Выращенные кристаллы сапфира разной окраски были изучены иммерсионным методом. По сравнению с бесцветным корундом эти

Таблица 63

Оптические характеристики сапфира

Номер образца	Образец	$n_o$	$n_e$	$n_o - n_e$
1	Корунд бесцветный	1,767—1,772	1,759—1,763	0,008—0,009
2	Пластинчатые кристаллы сапфира желтого цвета	1,777	—	—
3	зеленого цвета	1,794	—	—
4	густо-синего цвета	1,773	1,765	0,008
5	Таблитчатые кристаллы сапфира зеленого цвета	1,782	1,778	—
6	густого синее-зеленого цвета	1,780	1,772	0,008
7	голубого цвета	1,771	1,763	0,008
8	синего цвета	1,771	1,763	0,008
9	Изометричные кристаллы сапфира синего цвета	1,781	—	—
	зеленого цвета	1,791	—	—
10	Цейлонский зеленый сапфир [29]	1,779	1,770	0,009

Таблица 64

Результаты химического анализа сапфира, %

Компоненты	Номера образцов *				
	4	5	6	7	8
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	97,29	95,57	95,88	97,27	97,24
SiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,005	He обн.	0,003	0,005	0,003
TiO <sub>2</sub>	0,010	0,053	0,05	0,01	0,082
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,29	0,36	0,63	0,126	0,174
FeO	1,58	2,66	1,76	0,683	0,77
NiO	0,003	He обн.	0,002	0,002	He обн.
MnO	0,124	0,005	0,01	0,03	0,008
MgO	0,206	0,32	0,207	0,21	0,102
CaO	0,01	0,03	0,03	0,02	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,072	0,03	0,072	0,03	0,03
K <sub>2</sub> O	0,03	0,01	0,04	0,02	0,02
WO <sub>3</sub>	He обн.	He обн.	He обн.	0,126	0,102
MoO <sub>3</sub>	0,279	0,116	0,238	He обн.	He обн.

\* Соответствуют номерам в табл. 63.

кристаллы спонтанного зарождения имеют более высокий показатель преломления, что связано с примесью железа (табл. 63). Наибольшее значение  $n_o$  имеют сапфиры зеленого цвета, что, как выявлено в результате химического анализа (табл. 64), связано с повышенным содержанием в них примеси железа.

Крупные, хорошо ограненные кристаллы сапфира выращены на шаровидных затравках. Плотность этих сапфиров равна 4,02 г/см<sup>3</sup> (плотность сапфира, полученного методом Вернейля 3,98 г/см<sup>3</sup>). По плотности полученные кристаллы близки к цейлонским желтым (3,994 г/см<sup>3</sup>) и зеленым (4,009 г/см<sup>3</sup>) сапфирам [29].

Съемка оптических спектров поглощения проводилась на полированных пластинках синтетического сапфира толщиной 0,085 см и 0,0117 см в поляризованном свете при комнатной температуре на двухлучевом спектрофотометре СФ-8 (0,20—0,25 мкм). В спектре поглощения синтетического сапфира (рис. 91) наблюдается интенсивное поглощение в области 0,8—0,9 мкм; две полосы поглощения в УФ и синей частях спектра — 0,38 мкм и 0,45 мкм; широкая полоса — в области 0,58 мкм. Оптический спектр поглощения синего австралийского сапфира (толщина пластинки 0,1 см) также характеризуется максимумами поглощения 0,38; 0,45 мкм, 0,58 мкм и интенсивным поглощением в области 0,80—0,90 мкм. Спектры оптического поглощения синтетических сапфиров полностью соответствуют спектрам природных кристаллов, однако общая плотность их окраски существенно выше, чем в природных сапфирах. Это можно объяснить вхождением значительных количеств неструктурной примеси (включений), а также блочностью и трещиноватостью кристаллов.



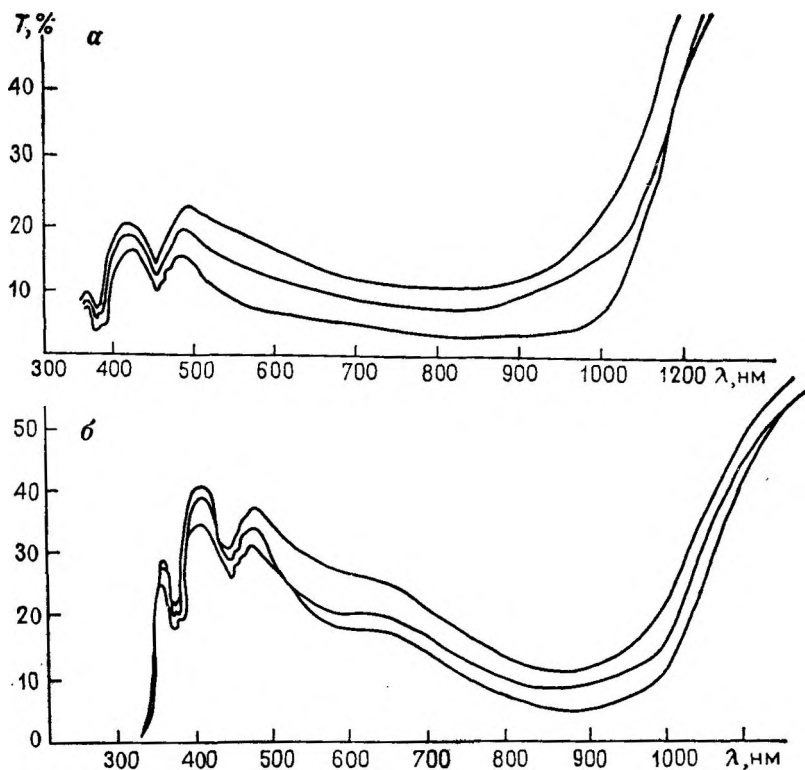


Рис. 91. Оптические спектры поглощения  $T$  в поляризованном свете синтетического (а) и синего австралийского (б) сапфиров

Наряду с кристаллами сапфира ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) в опытах часто наблюдалось спонтанное образование кристаллов  $\gamma(\eta)\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

В результате исследований найдены условия выращивания монокристаллов сапфира, по оптическим спектрам поглощения аналогичного природному.

## Циркон

Циркон  $\text{ZrSiO}_4$  — наиболее распространенный в природе минерал, содержащий цирконий. Циркон широко распространен в кислых, габброидных и ультраосновных породах, в отличие от других силикатов циркония, генетически связанных с щелочными породами. Несмотря на достаточно широкое распространение циркона как минерального вида в природе, крупные чистые кристаллы встречаются редко, что затрудняет оценку перспективности использования монокристаллов циркона в технических целях.

С древних времен прозрачные, ограненные кристаллы циркона использовались в качестве ювелирных камней. Ювелирные разно-

видности этого минерала, известные под названиями гиацит, жаргон, сиамский алмаз, матура-алмаз, старлит, популярны и в наше время. Ювелирные свойства циркона определяются высокими твердостью, показателями преломления и дисперсией, близкой к дисперсии алмаза.

Кристаллы циркона обычно имеют короткостолбчатый или дипирамидальный облик, с наиболее распространенными гранями тетрагональной призмы  $\{100\}$  и  $\{110\}$  и тетрагональной дипирамиды  $\{111\}$ . Пространственная группа  $I4_1/amd$ ; параметры решетки  $a = 0,6607$  нм;  $c = 0,5982$  нм;  $Z = 4$ . Общий вид кристаллической постройки циркона можно представить как бесконечную систему параллельных плоскостей и примыкающих друг к другу слоев, в каждом из которых выделяются зигзагообразные ленты реберно связанных Zr-додекаэдров. Нормально к этим лентам вдоль главной оси кристалла проходят колонки из чередующихся Zr и Si-полиэдров, также обобществляющих свои ребра. Соседние слои взаимно сдвинуты таким образом, что перпендикулярно к ним порождаются точно такие же стенки полингровских многогранников. В итоговом трехмерном мотиве каждый Zr-додекаэдр связан вершинами с четырьмя и ребрами — с двумя Si-тетраэдрами.

В качестве изоморфных примесей в природном цирконе могут присутствовать небольшие количества самых разнообразных элементов (U, Th, ΣTR, Nb, Ca, Mg, Mn, Fe, Ti, P, Al, Se, Na и др.). Циркон представляет определенный структурный тип, к которому принадлежат силикаты: торит  $\text{ThSiO}_4$  и коффинит  $\text{USiO}_4$ . Из TR наиболее часто встречаются в цирконах: иттербий, лантан, лютеций, иттрий, реже — тулий, эрбий, гольмий, диспрозий, гадолиний. Содержание TR колеблется от сотых долей процента до нескольких процентов. Гафний, постоянно присутствующий во всех цирконах как изоморфная примесь, чрезвычайно близок к цирконию по своим кристаллохимическим свойствам. Однако существует определенный предел в относительном содержании Hf в цирконе (отношение  $\text{Zr/Hf} \leq 20$ ), выше которого происходит расщепление кристаллов. У цирконов, содержащих гафний, повышается показатель преломления и увеличивается плотность.

На синтетических образцах циркона получил подтверждение изоморфизм, установленный для природных кристаллов:  $\text{Ti}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ ;  $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ ;  $\text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Nb}^{4+} \rightarrow \text{Zr}^{4+}$ . Впервые были определены замещения:  $\text{Cr}^{5+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Si}^{4+}$ ,  $\text{Mo}^{5+} \rightarrow \text{Zr}^{4+} + \text{V}^{2+}$ . Примесь различных ионов-хромофоров окрашивает циркон в различные цвета: Nd — бледно-пурпурный,  $\text{Fe}^{3+}$  — коричневый, Pr — бледно-желтый,  $\text{Cr}^{3+}$  — зеленый,  $\text{Mn}^{2+}$  — розовый, Eu — бесцветный, Co — красный,  $\text{V}^{5+}$  — голубой, Cu — зеленый [16].

Инкогруэнтный характер плавления циркона при температуре 1670 °C не позволяет получить кристаллы из расплава при нормальном давлении. Попытки синтезировать циркон с применением флюсов известны с 1888 г. В литературе описаны методики синтеза циркона из раствора в расплаве оксидов щелочных металлов, ванадия, молибдена и свинца, а также фторида свинца. Лучшие об-

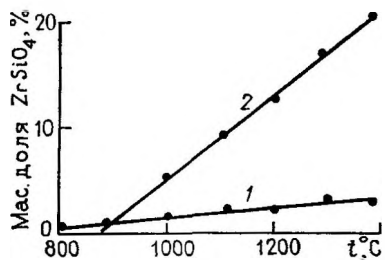


Рис. 92. Зависимость растворимости циркона в расплавах от температуры:

1 —  $\text{Li}_2\text{O}—\text{MoO}_3$ ; 2 —  $1,5 \text{ LiF}—1,0 \text{ MoO}_3$

разцы размером до 7 мм по длинной оси были получены при охлаждении расплава  $\text{Li}_2\text{MoO}_4$ , насыщенного цирконом, от 1400 до 900 °C со скоростью 2 °C/ч.

Возможности гидротермального метода синтеза ограничены необходимостью создания высоких температуры (более 600 °C) и давления (0,1—0,2 ГПа), обеспечивающих синтез.

При отсутствии затравок (природных цирконов ювелирного качества) наиболее перспективной является методика кристаллизации

из раствора в расплаве, обеспечивающая при спонтанном зарождении получение ограненных чистых монокристаллов. Успех выращивания кристаллов методом из раствора в расплаве во многом определяется правильным выбором растворителя-флюса. Критерием выбора растворителя служили следующие требования: а) высокая растворяющая способность флюса (температурный коэффициент растворимости); б) низкая температура плавления флюса; в) отсутствие в составе флюса элементов, загрязняющих кристаллы; г) низкая корродирующая способность по отношению к материалу контейнера; д) легкое отделение кристаллов от флюса после проведения синтеза и др. Известные флюсы, применявшиеся для синтеза циркона, удовлетворяют не всем перечисленным выше требованиям. Например, наиболее употребляемый для синтеза циркона растворитель  $\text{Li}_2\text{O}—\text{MoO}_3$  обладает малым температурным коэффициентом растворимости (рис. 92) и плохо отмывается от кристаллов. В свою очередь, ванадатные флюсы загрязняют циркон, окрашивая его в зелено-синие цвета.

Известные данные о генезисе природного циркона свидетельствуют о том, что акцессорный циркон в рудоносных гранитах является одним из главных концентраторов фтора. В парагенезисе с цирконом встречаются топаз и литийсодержащий биотит. В качестве возможных растворителей и кристаллизационных сред для синтеза циркона были изучены двойные системы типа:  $\text{Me}_2\text{O}—\text{Э}_x\text{O}_y$ ;  $\text{MeF}—\text{Э}_x\text{O}_y$ , где Me — щелочной металл; Э — комплексообразующий элемент (V, Mo, W). В качестве шихты циркона использовалась смесь оксидов кремния и циркония в стехиометрическом соотношении 67 %  $\text{ZrO}_2$  и 33 %  $\text{SiO}_2$ . Групповые опыты по синтезу циркона в расплаве флюсов проводились с навесками массой 50 г в Pt-тиглях объемом 50 см<sup>3</sup> путем охлаждения расплавленной массы от 1300 °C до полного затвердевания со скоростью 8—10 °C/ч. При разделке полученных слитков определялись: легкость расщелачивания, присутствие кристаллов циркона (размер и выход), наличие других кристаллических фаз, явления расслаивания и т. д. Отмечена легкая расщелачиваемость водой слитков, полу-

ченных из фторсодержащих расплавов. Кристаллы циркона обнаружены в слитках, где использовались литий-молибдатные и литий-ванадатные флюсы. В системах, содержащих тяжелые щелочные элементы (K, Rb, Cs), кристаллизовались цирконаты этих элементов. В литий-ванадатных флюсах образовалось небольшое количество мелких (до 1 мм) игольчатых кристаллов циркона синего цвета.

Растворимость циркона в выбранных растворителях исследовалась методом пробных затравок. Экспериментально установлено, что фторидные расплавы по сравнению с оксидными обладают большей (в 3—5 раз) способностью растворять циркон (см. рис. 92). Это объясняется комплексобразованием циркония с фтором в высокотемпературных растворах. К достоинствам фторидных растворителей относится также легкая разделка слитка с кристаллами водой вследствие хорошей растворимости галондов щелочей. Кроме того, фторидные расплавы меньше корродируют платиновый тигель, чем окисные расплавы.

Исследования показали, что соотношение компонентов в составе растворителя  $\text{LiF—MoO}_3$  сильно влияет на выход и габитус кристаллов циркона. В области оптимальных составов с 15—50 %  $\text{LiF}$  выход кристаллов циркона по отношению к общей массе составляет 80—95 %. Циркон образуется в виде тетрагональных призм с удлинением 1—2. При уменьшении содержания  $\text{LiF}$  в шихте преобладают непрозрачные дендритные образования, представленные нерастворившимися компонентами шихты циркона. Мелкие кристаллы циркона имеют игольчатый, либо пластинчатый габитус. При увеличении содержания  $\text{LiF}$  в шихте более 75 % продукты синтеза представлены аморфной фазой в виде стекла и остатком нерастворенной шихты циркона. Циркон представлен изометричными единичными мелкими кристаллами.

Проведенные ростовые опыты позволили определить лучший состав растворителя 1,5  $\text{LiF}$  — 1,0  $\text{MoO}_3$  ( $T_{\text{пл}}$  815 °C). В опытах по выращиванию кристаллов циркона использовались навески шихты от 0,5 до 3 кг. С целью более полного заполнения платинового тигля расплавом применялось прессование шихты и последующее наплавление. Режим синтеза подбирался в соответствии с данными по растворимости циркона (см. рис. 92). Использовали предварительно прокаленные при 300 °C реактивы марки «ХЧ»,  $\text{LiF}$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ . Шихта состава (%):  $\text{ZrO}_2$  10;  $\text{SiO}_2$  5;  $\text{LiF}$  51;  $\text{MoO}_3$  34 тщательно перемешивалась, таблетировалась, после чего загружалась в тигель. Тигель, закрытый платиновой крышкой, разогревался в электропечи сопротивления от 20 до 1250 °C. При этой температуре расплав гомогенизировался в течение 3—5 ч. Управление температурой в печи проводилось автоматически с помощью высокоточного регулятора температуры ВРТ-3. Точность измерения и поддержания температуры составляла  $\pm 1$  °C/ч.

Для ограничения числа спонтанных зародышей использовалась методика температурных колебаний. Полученные кристаллы

разращивали по следующему режиму охлаждения: от 1250 до 1150 °C со скоростью 1 °C/ч; от 1150 до 1000 °C — 1,5 °C/ч; от 1000 до 850 °C — 2 °C/ч, после чего печь отключали. Полученный слиток размывался струей воды для отделения кристаллов циркона.

Многочисленные кристаллы зарождались и росли на стенках и дне платинового тигля. Цирконы бесцветны, прозрачны, ограничены гранями призмы {100} и пирамиды {101}. Крупные кристаллы первой генерации (5—7 мм) более дефектны, чем цирконы позднего зарождения. Общий выход кристаллов циркона при спонтанной кристаллизации составляет 60—70 %, в том числе выход кристаллов размером более 2 мм — 6—10 %.

Затравливание фторидного расплава, насыщенного цирконом при 1250 °C, осуществлялось двумя способами. В первом случае кристаллы-затравки опускались на дно тигля и по мере охлаждения росли совместно с кристаллами спонтанного зарождения. Во втором способе кристаллы на платиновой проволочке опускали в расплав на разную глубину. В качестве затравок использовались кристаллы без видимых включений с удлинением 1:3, полученные в опытах по спонтанной кристаллизации. Подготовка расплава и режим кристаллизации проводились таким же образом, как при спонтанной кристаллизации.

В случае затравок, опущенных на дно, получены дефектные сростки кристаллов, характерная черта которых — многоглавый рост, часто свойственный природному циркону. Затравки на проволочках разрастаются, сохраняя первоначальное ограничение (рис. 93). Плохая зарастаемость платиновой проволочки приводит к образованию «тали» в месте крепления затравки. Размер выращенных на затравку (2×2×5 мм) цирконов 4×5×10 мм. Средняя скорость монокристалльного роста для разных граней составляет 0,02—0,05 мм/ч.

При выращивании кристаллов на затравку в статическом режиме образовались спонтанно зародившиеся кристаллы на стенках тигля и подвеске. Применение реверсивного перемешивания расплава с помощью мешалки пропеллерного типа позволило уменьшить число паразитных кристаллов.

Химический анализ чистых кристаллов циркона, полученных при спонтанной кристаллизации из расплава  $\text{LiF} - \text{MoO}_3$ , дает следующее распределение компонентов (%):  $\text{SiO}_2$  32,7;  $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$  66,83;  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  0,03;  $\text{Li}_2\text{O}$  0,08;  $\text{MoO}_3$  0,005; F — следы; п.п.п. — 0,20;  $\Sigma$  99,81.

Габитус кристаллов призматический и дипирамидальный, встречаются неправильные образования и зерна. Распространение простых форм {101} и {100} зависит от химического состава среды кристаллизации и скорости охлаждения, которая определяет степень пересыщения. Химический состав раствора-расплава определяет кристаллохимические факторы роста: наличие определенных структурных форм и примесей, контролирующих скорость роста отдельных граней кристалла. В зависимости от скорости охлаждения разные грани находятся в более или менее благоприятных

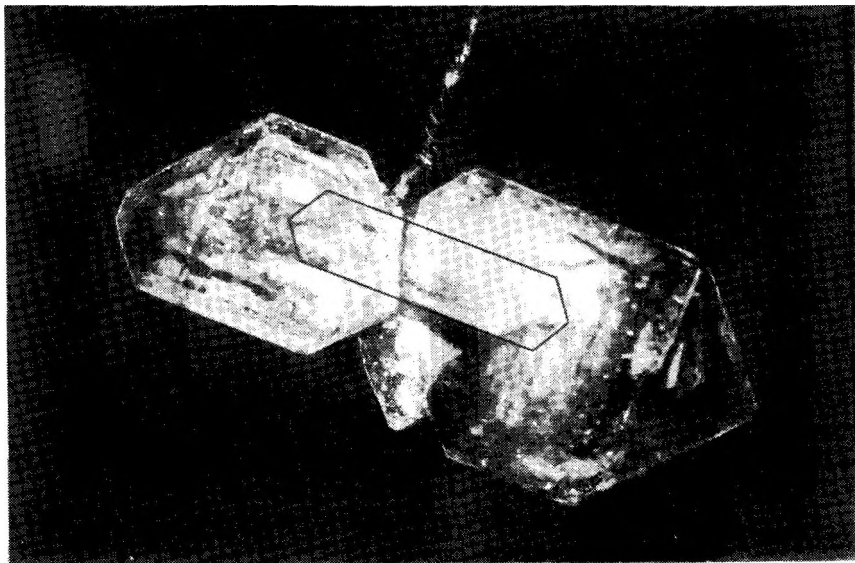


Рис. 93. Монокристалл циркона, выращенный на затравке. Ув. 8  
Затравка выделена черным контуром

условиях относительно доступа к ним питающего вещества. При этом важное значение имеет соотношение скоростей встраивания комплексов в разные грани.

Длиннопризматические цирконы образуются при преимущественном росте граней  $\{101\}$  относительно граней  $\{100\}$ ; при равенстве скоростей роста этих граней кристаллизуются изометричные короткопризматические кристаллы; в случае увеличения скорости роста граней  $\{100\}$  они выклиниваются и образуются бипирамидальные кристаллы.

Увеличение кислотности раствора-расплава путем замены компонентов флюса, например  $\text{LiF}$  на  $\text{Li}_2\text{O}$ , либо увеличение содержания кислотного оксида (молибденового ангидрида  $\text{MoO}_3$ ) приводит к кристаллизации длиннопризматических цирконов. Введение фтора или уменьшение содержания  $\text{MoO}_3$  способствует деполимеризации расплава и увеличивает подвижность его компонентов. При этом образуются комплексы, по своему размеру и форме благоприятствующие более интенсивному росту граней бипирамиды.

Увеличение скорости охлаждения раствора-расплава также способствует образованию удлиненных кристаллов циркона, причем эта тенденция проявляется при относительно высоких скоростях охлаждения (более  $20^\circ\text{C/ч}$ ).

Увеличение кремнекислотности путем нарушения стехиометрии шихты циркона при добавке диоксида кремния приводит к образованию короткопризматических кристаллов. Повышение

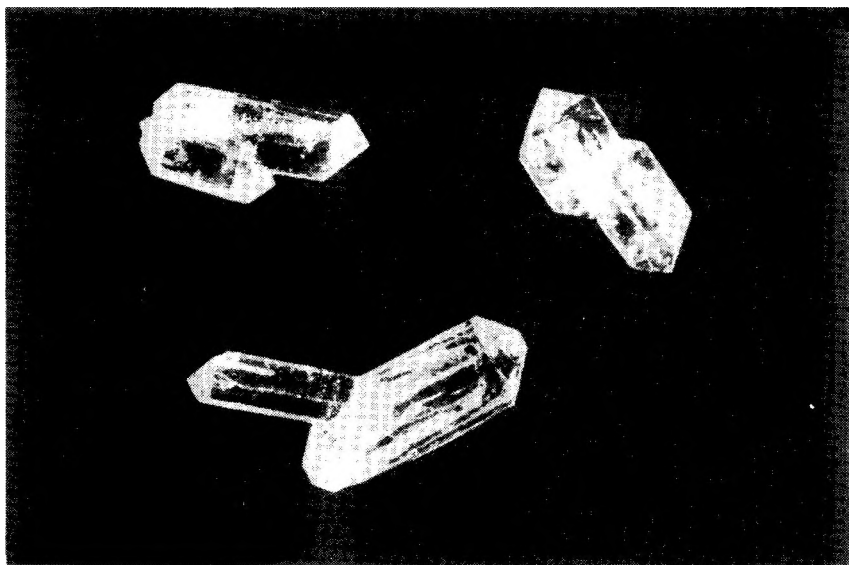


Рис. 94. Формы сростков кристаллов циркона. Ув. 5

содержания кремнезема увеличивает степень полимеризации расплава и повышает его вязкость. В совокупности это приводит к выравниванию скоростей роста главных простых форм  $\{101\}$  и  $\{100\}$ .

Примеси, введенные в расплав, также активно влияют на габитус кристаллов циркона. Например, добавка 1 % меди в виде  $\text{CuO}$  способствует кристаллизации циркона в виде идеально ограниченных короткопризматических кристаллов. Механизм действия примеси может быть объяснен наличием на растущих гранях адсорбционного слоя, который нивелирует анизотропию скоростей роста разных габитусных граней, что приводит к наблюдаемой границе кристаллов.

Неполное растворение шихты циркона, составленной из оксидов циркония и кремния, приводит к образованию скелетных и дендритных кристаллов циркона. Такие кристаллы представлены округлыми, либо реберными образованиями (иногда более 1 см в поперечнике), центральная часть которых заполнена включениями растворителя.

Для циркона характерны автоэпитаксиальные формы роста, при котором происходит ориентированное нарастание (или срастание) одного кристалла на другом. По мере роста эти кристаллы могут образовать общую простую форму  $\{100\}$  и иметь разные головки дипирамиды. Встречаются ориентированные сростки циркона, образованные кристаллами различного габитуса, например длиннопризматического и изометрического (рис. 94). Кроме ори-

ентированных многоглавых сростков при спонтанной кристаллизации образуются разноориентированные сростки кристаллов. Внешние дефекты кристаллов циркона — сложные индукционные поверхности прирастания их к стенкам тигля и друг к другу. На отдельных гранях призмы наблюдается поперечная штриховка в виде мелкой ребристости.

Включения представлены раскристаллизованной массой растворителя, при охлаждении которого часто происходило обособление газового пузырька. Температура гомогенизации таких включений 870—920 °С. В синтезированных кристаллах отсутствуют трещины и другие макродефекты посткристаллизационного происхождения.

Относительная диэлектрическая проницаемость циркона при 20 °С составляет 12,6—12,8. Удельное сопротивление синтезированных кристаллов в интервале 20—200 °С равно  $10^{14}$ — $10^{13}$  Ом·см, и до 500 °С циркон является типичным диэлектриком.

Коэффициент теплового расширения в интервале температур 20—1000 °С для кристаллов циркона неодинаков по разным направлениям: параллельно удлинению (оси *C*)  $4,4 \cdot 10^{-6}$ ; перпендикулярно к удлинению (оси *C*)  $2,2 \cdot 10^{-6}$ . Циркон устойчив к резкому изменению температуры.

Кристаллы циркона характеризуются высокими показателями преломления и двупреломления света:  $n_o = 1,940$ — $1,960$ ;  $n_e = 2,000$ — $2,010$ ; высокое двупреломление по базисной грани 0,0592—0,10; оптическая дисперсия 0,043; плеохронизм обычно не выражен, и только в голубых образцах, цвет которых получен термической обработкой, окраска изменяется от небесно-голубой по  $n_o$  до бесцветной по  $n_e$ . Спектры оптического поглощения синтетических и природных цирконов в инфракрасной области (основные колебания) идентичны. Край поглощения лежит в области 225 нм (для природных цирконов из-за примеси железа край сдвинут в длинноволновую область).

Кроме того что циркон не растворяется в кислотах и щелочах, он обладает ценным комплексом свойств, позволяющих изготавливать из него оптические линзы, высокотемпературные окна, электрические изоляторы, химически устойчивые изделия и огнеупоры специального назначения. При получении синтетических кристаллов было установлено, что циркон легко легируется многими элементами и поэтому может быть широко применен в электронике, оптических и квантовых генераторах. Это свойство делает кристаллы синтетического циркона пригодными для использования в качестве люминесцирующих сред.

## Жадент

В последнее время получил развитие метод синтеза и обогащения камнесамоцветного сырья путем спекания и перекристаллизации порошков из природного сырья, химических реактивов или их смесей при высоком давлении. В процессе спекания



происходят уплотнение вещества, уменьшение пористости, увеличение плотности и твердости, рекристаллизация и другие явления. В ряде систем протекают химические реакции, сопровождающиеся образованием новых фаз или выделением газов, полиморфные превращения, изоморфные замещения и другие процессы. Из них наиболее существенны процессы уплотнения и рекристаллизации в присутствии жидкой фазы, например вязкого силикатного расплава. Последний играет роль связки, цементирующей твердую фазу и не вступающей с ней в химическое взаимодействие. В отдельных случаях связующий компонент реагирует с поверхностным слоем твердой фазы наполнителя. При этом объем кристаллов наполнителя увеличивается за счет образования новых слоев, и отдельные микрорекристаллы новообразований взаимодействуют между собой. Постепенно они срастаются друг с другом в один общий каркас. При анализе этих процессов необходимо учитывать диффузионное взаимодействие с участием жидкой фазы.

С точки зрения термодинамики движущей силой процесса спекания следует считать уменьшение термодинамического потенциала системы. Принимая в качестве термодинамического потенциала изменение свободной энергии Гиббса  $\Delta G$ , можно рассматривать ее как

$$\Delta G = -\Delta G_V + \Delta G_S + \Delta G_g, \quad (1)$$

где  $\Delta G_V$  — объемная составляющая;  $\Delta G_S$  — поверхностная составляющая;  $\Delta G_g$  — составляющая, обусловленная энергией упругой деформации кристаллической решетки.

Из уравнения (1) видно, что чем больше поверхность спекающихся зерен при одном и том же объеме, тем меньше свободная энергия Гиббса. Увеличения поверхности зерен можно достигнуть повышением количества мелких фракций, что благоприятно сказывается на процессе спекания. Известно, что скорость спекания кристаллических тел, имеющих далекую от равновесной (сильно деформированную) решетку, значительно больше скорости спекания неискаженных кристаллов. Этот факт обусловлен влиянием третьего слагаемого в уравнении (1). Получать кондиционное камнесамоцветное сырье под давлением можно путем синтеза (искусственного получения) при химическом взаимодействии компонентов и путем облагораживания (модифицирования) с целью изменения окраски, увеличения просвечиваемости и изменения других свойств.

В первом случае область синтеза определяется положением двух линий равновесия 1 и 2 (рис. 95, а). Линия 1 является нижней границей области синтеза и термодинамического равновесия при химическом взаимодействии компонентов типа



где  $n$ ,  $m$ ,  $q$  — стехиометрические коэффициенты;  $A$  и  $B$  — исходные компоненты;  $C$  — синтезируемое вещество.

Расчеты линии 1 могут быть проведены по известному термодинамическому уравнению

$$\Delta G_{T,P} = \Delta G_T + \int_1^P \Delta V \partial P, \quad (3)$$

где  $\Delta G_T$  — изменение свободной энергии Гиббса реакции типа (2) при давлении  $10^5$  Па;  $\Delta V$  — изменение мольного объема вещества реакции.

Линия 2 (рис. 95, а) определяет верхнюю границу области синтеза и является фазовой кривой плавления под давлением. Как известно, спекание силикатных материалов обычно проводят при температурах порядка 0,7—0,8 от температуры плавления основного или синтезируемого компонента, в связи с чем знание положения линии 2 необходимо. Если для большинства металлов кривые плавления под давлением известны, то для неорганических веществ, в том числе силикатных минералов, таких данных очень мало. Применение же для расчета кривых плавления под давлением известного уравнения Клаузиуса — Клапейрона:  $\partial P / (\partial T) = \Delta S / (\Delta V)$ , где  $\Delta S$  — изменение энтропии при фазовом превращении твердое — расплав — приводит к значительным ошибкам (до 30 %) из-за больших расхождений в оценке величин изменений энтропии и мольного объема твердой и жидкой фаз под давлением. При приближенном расчете кривых плавления под давлением неорганических веществ, в том числе силикатов, могут быть использованы следующие термодинамические уравнения:

$$P = \frac{(G_{T_0} - G_T)_{P-1}}{1,1V_0 - \sigma(T - T_0)}; \quad (4)$$

$$P = \frac{(G_{T_0} - G_T)_{P-1}}{1,1V_0 [1 - (V_0 - V)/V_0]}; \quad (5)$$

$$P = \frac{(G_{T_0} - G_T)_{P-1}}{1,1V_0 (V/V_0)}, \quad (6)$$

где  $G_{T_0}$  — изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) при температуре плавления  $T_0$  и давлении  $10^5$  Па;  $G_T$  — то же, при температуре  $T$ ;  $V_0$  — мольный объем вещества при стандартных условиях ( $T=298\text{K}$ ,  $P=10^5$  Па);  $\sigma$  — эмпирический коэффициент, зависящий от величины мольного объема;

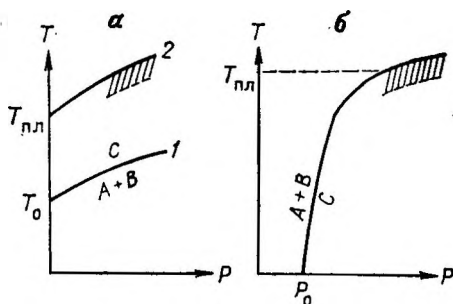


Рис. 95. Диаграммы фазового равновесия при реакционном взаимодействии компонентов:

а — реакция происходит при атмосферном давлении ( $T_0$  — начальная температура реакции,  $T_{пл}$  — температура плавления получаемого вещества); б — реакция происходит под давлением ( $P_0$  — начальное давление). Заштрихованная область спекания. 1 и 2 — соответственно нижняя и верхняя границы области синтеза

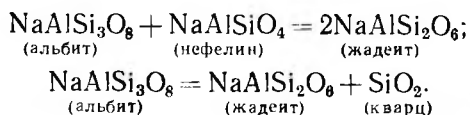
$(V_0 - V)/V_0$  и  $V/V_0$  — табличные данные изменения объема от давления.

Величина изменений свободной энергии Гиббса может быть найдена по уравнению

$$G_{T_0} - G_T = \Delta G_T - \Delta G_{T_0}.$$

Кривые плавления под давлением, рассчитанные по уравнениям (4) — (6), и кривые, построенные по экспериментальным данным, хорошо согласуются между собой.

Возможен также второй случай, когда химическое взаимодействие с образованием конечного продукта происходит лишь под давлением (рис. 95, б). Примером может служить образование жадеита



В практике получения камнесамоцветного сырья методом спекания порошков под давлением известны способы получения имитаций лазурита, жадеита и бирюзы [6]. Широко известны методы облагораживания жадеита способом поверхностного окрашивания уже готовых ювелирных изделий [6]. Если в ряде минералов (халцедон, агат) окрашивание происходит практически по всему объему, то в образцах жадеита из-за его высокой плотности окраска концентрируется в мелких приповерхностных трещинах и порах и легко может быть удалена азотной кислотой.

Проведенные во ВНИИСИМСе исследования по синтезу монокристаллов и облагораживанию природного жадеита позволили получить результаты, свидетельствующие о возможности решения проблемы получения этого минерала. Жадеит относится к группе моноклинных пироксенов и встречается в метаморфических породах, образованных в условиях повышенных давлений и температур, имеет изоморфную смешимость с диопсидом  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$  и эгиринном  $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ . Промежуточные разности этой изоморфной серии носят название омфацитов. В зависимости от прозрачности и равномерности окраски на мировых рынках ювелирных камней жадеит разделяется на три сорта [16]: 1) империял-жадеит — изумрудно-зеленый, равномерно окрашенный, полупрозрачный до прозрачного; используется для изготовления дорогостоящих ювелирных изделий; 2) коммерциал-жадеит содержит пятна и прожилки жадеита сорта империял в прозрачной и голубовато-зеленой непрозрачной массе; 3) утилити-жадеит, окрашенный менее интенсивно и непрозрачный; используется для изготовления дешевых изделий.

Империял-жадеит или, как его иногда называют, императорский жадеит, ценится очень высоко на мировых рынках. Зеленая окраска, как установлено, зависит от примеси хрома, изоморфно замещающего алюминий.

Монокристаллы жадеита в природных условиях встречаются весьма редко. Известны находки отдельных монокристаллов размером в поперечнике 2 мм (Калифорния), 8 мм (Прибалхашье), а также в виде мегабластов < 15 мм в эклогитовых сланцах (Западные Альпы). В ювелирной промышленности используются окрашенные жадеитовые породы.

Синтетические монокристаллы жадеита размером  $2 \times 0,5 \times 0,5$  мм были получены в области его термодинамической стабильности при температурах выше  $1000^\circ\text{C}$  из раствора в расплаве карбоната натрия с добавлением веществ, содержащих алюминий и кремний. Использовались также белые и серые природные жадеиты, стекла и гелевые смеси жадеитового состава. Добавление в карбонат натрия хромсодержащих веществ обуславливает изумрудно-зеленую окраску получаемых монокристаллов. Рассчитанные параметры ( $a_0 = 0,946 \pm 0,006$  нм;  $b_0 = 0,855 \pm 0,005$  нм;  $c_0 = 0,525 \pm 0,004$  нм;  $\beta = 108 \pm 1^\circ$ ) близки к параметрам бесцветного жадеита из Бирмы ( $a_0 = 0,945$  нм;  $b_0 = 0,857$  нм;  $c_0 = 0,525$  нм;  $\beta = 107^\circ 15'$ ). Габитусные формы полученного жадеита приведены на рис. 96. Обнаружено также, что монокристаллы жадеита могут быть окрашены в розовый цвет введением в карбонат натрия веществ, содержащих кобальт и неодим. Наиболее сильно на показатели преломления влияет хром (табл. 65).

Исследования по выяснению возможности выращивания жадеита на затравки дали положительные результаты. В качестве затравок использовались мелкие кусочки монокристалльного белого жадеита размером в поперечнике 3—5 мм. В области термодинамической стабильности жадеита при давлении выше 2,5 ГПа из раствора в расплаве  $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{—NaF—NaCl—Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  получен нарост изумрудно-зеленого цвета толщиной 1 мм. В качестве пи-

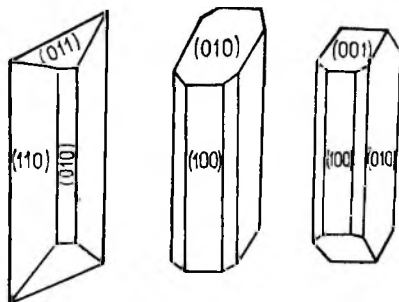


Рис. 96. Габитусные формы синтетического жадеита

Таблица 65

Оптические показатели синтетического жадеита

Окраска монокристаллов	$n_o$	$n_p$
Бесцветная	1,674	1,662
Бледно-зеленая ( $\text{Cr}^{3+}$ )	1,678	1,660
Темно-зеленая ( $\text{Cr}^{3+}$ )	1,690	1,670
Бледно-розовая ( $\text{Co}^{2+}$ )	1,679	1,660
Розовая ( $\text{Nd}^{3+}$ )	1,667	1,665

тающего материала использовался порошок природного жадеита. Показатели преломления выросшего слоя соответствуют хромосодержащему жадеиту ( $n_g=1,682$ ;  $n_p=1,665$ ). Монокристалльный жадеит в природных условиях встречается крайне редко (единичные находки), что не позволяет проводить детальные исследования в этом направлении.

Монокристаллы жадеита размером 0,1—0,3 мм выращены также в гидротермальных условиях в области давлений 1,0—1,5 ГПа и при температурах на нагревателе 400—700 °С с использованием ампул из нержавеющей стали с медными крышками. В качестве растворителя применялся 10 %-ный раствор карбоната натрия в воде. Перекристаллизации подвергались порошок природного жадеита, стекла и гелевые смеси жадеитового состава. Идентификация синтезированных монокристаллов жадеита проведена рентгенометрическим методом. Полученные данные свидетельствуют о возможности синтеза монокристаллов жадеита в широком диапазоне  $p$ - $T$  условий.

Исследованиями по облагораживанию природного жадеита установлено, что устойчивую зеленую окраску по всему объему можно получить методом спекания порошков белого или серого природного жадеита, а также отходов ювелирно-поделочного жадеита (с добавлением хромосодержащих веществ) в области его термодинамической стабильности. Разработаны также способы спекания белого или серого жадеита с добавлением диоксида. Петрографическое изучение шлифов, сделанных из спеков жадеита, показало, что структура их соответствует природной, и окрашиванию подвергаются все зерна, начиная с периферии. Чем меньше зерна, тем полнее их окрашивание. По данным физических исследований, микротвердость и плотность спеков жадеита близки к таковым природного жадеита.

Другое направление работ — модифицирование природного жадеита путем наращивания окрашенного кристаллического слоя на белый или серый природный жадеит — аналогично выращиванию на монокристаллы затравки. Положительные результаты в виде выросшего изумрудно-зеленого слоя до 0,5 мм свидетельствуют о перспективности этого метода для решения проблемы выращивания ювелирного жадеита, поскольку получаемый выросший слой имеет необходимую прозрачность и стоек к воздействию кислот, что выгодно отличает этот метод от ранее описанного поверхностного окрашивания.

Основной хромофорный компонент ярко-зеленых жадеитов — ионы  $\text{Cr}^{3+}$ , изоморфно замещающие ионы  $\text{Al}^{3+}$  (позиция  $M_1$ ) в жадеитовой структуре.

Вклад ионов железа в окраску ярко-зеленых жадеитов крайне незначителен. В случае серовато-зеленых и зеленовато-серых образцов основным красящим компонентом являются ионы железа. Сравнительное изучение оптического поглощения образцов природного жадеита ярко-зеленого цвета и облагораживание по методике, разработанной во ВНИИСИМСе, показало существенное

различие их спектров поглощения. Поглощение облагороженного жадеита обусловлено в основном ионами железа. Полосы, связанные с поглощением ионов  $\text{Cr}^{3+}$ , малоинтенсивны и плохо разрешены. Это свидетельствует о том, что несмотря на наличие в шихте соединений хрома в значительном количестве, вхождение его в структурные положения в модифицированном облагороженном жадеите недостаточно по сравнению с природными образцами. Большое содержание железа в облагороженном жадеите связано, по-видимому, с недостаточной очисткой компонентов шихты.

## Бирюза

В практике синтеза и облагораживания камнесамоцветного сырья при высоких давлениях исследования, проведенные во ВНИИСИМСе, позволили разработать и внедрить в промышленность методы облагораживания и синтеза ценного ювелирного минерала — бирюзы.

Бирюза — один из красивейших ювелирных камней, известных человечеству с глубокой древности. В ювелирных изделиях бирюза обычно применяется в виде кабошонов.

По химическому составу бирюза — основной фосфат меди и алюминия, содержащей воду:  $\text{CuAl}_6 [\text{PO}_4]_4 (\text{OH})_8 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ . Теоретический химический состав ее (в %):  $\text{P}_2\text{O}_5$  34,12;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  30,84 %;  $\text{CuO}$  9,57;  $\text{H}_2\text{O}$  19,47. Однако в природе состав минерала крайне непостоянен. В качестве примесей в бирюзе могут присутствовать Fe, Ca, Mg, Zn, Ti, V, Cr, Sr, Ba, Mn, Na, Si и др.

Бирюза непрозрачна, в тонких сколах просвечивает. Окраска образцов, состав которых близок к теоретическому, ярко-небесно-голубая. Такая окраска связана с наличием в составе минерала меди — одного из сильнейших хромофоров. Но довольно часто окраска бирюзы голубовато- и яблочно-зеленая, иногда даже зеленовато-бурая. Природа окраски бирюзы была расшифрована только недавно с привлечением методов ЭПР и оптической спектроскопии. Оказалось, что все особенности окраски бирюзы обусловлены присутствием в структуре двух ионов-хромофоров  $\text{Cu}^{+2}$  и  $\text{Fe}^{3+}$ , от относительного количества которых зависит преобладание синего или зеленого цвета. Плеохроизм слабый, бесцветный, бледно-голубой или бледно-зеленый. Твердость по шкале Мооса 5—6, плотность 2,40—2,88 г/см<sup>3</sup>. Показатели преломления бирюзы:  $n_o = 1,65$ ;  $n_m = 1,62$ ;  $n_p = 1,61$ . Средний показатель преломления массива бирюзы около 1,62.

Бирюза может люминесцировать в ультрафиолетовых лучах светло-голубым и желтовато-зеленоватым светом. Минерал относится к низкотемпературным образованиям.

Бирюза небесно-голубого цвета встречается очень редко, поэтому цены на нее довольно высокие, хотя и непостоянные. Зеленоватая и светлая бирюза ценится значительно ниже. В связи с этим издавна пытались различными способами усилить голубую окраску камня.

Известны способы подкрашивания бирюзы [6] путем выдерживания в аммиаке  $\text{NH}_3$ , мочево́й кислоте  $\text{C}_5\text{O}_3(\text{NH})_4$ , берлинской лазури  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ , покрытием поверхности образцов анилиновыми красителями, а также предварительно протравленной поверхности пленками из ярко-голубых органических полимеров. Пропитывание мелоподобной бирюзы коллоидным кремнеземом и пористой бирюзы силикатом натрия придает им большую твердость и лучшую полируемость.

Один из способов облагораживания природных некондиционных пористых или слабоокрашенных разновидностей бирюзы — прессование ее измельченных порошков под давлением при повышенных температурах [6]. Этот способ широко распространен в штате Аризона (США) при обработке как местной мелоподобной бирюзы, так и некондиционной бирюзы, импортируемой из Ирана.

Во ВНИИСИМСе проведены исследования по спеканию под давлением некоторых поделочных минералов. Ограниченность запасов особо ценных сортов поделочного сырья и большой процент отходов при его переработке, а также высокая стоимость добычных работ побудили провести исследования по утилизации отходов камнеперерабатывающего производства с целью получения композитов некоторых минералов. Завершена исследовательская работа по получению композитов бирюзы, малахита, лазурита и другого камнесамоцветного сырья.

Композиты получали путем цементирования отдельных фракций минералов с помощью органических отвердителей с добавлением в них красителей соответствующего каждому минералу цвета и тонкодисперсной фракции цементируемого минерала в качестве наполнителя. Рабочая масса, составленная из указанных компонентов в определенном процентном соотношении, подвергалась сжатию в прессформах при давлении 0,1—1,0 ГПа и температуре свыше 100 °С. В качестве цементируемого сырья использовали обломки размером в поперечнике 2—5 мм ярко-голубой облагороженной другими методами или природной бирюзы, а также подобные фракции малахита, лазурита и других минералов. Важный компонент исходной смеси — цементирующий материал-связка. Назначение связки заключалось в склеивании компонентов основного материала под давлением при повышенной температуре. При этом связка должна не вступать в химическое взаимодействие с основными материалами и не разрушаться при условии цементации.

Полученный материал обладает комплексом ценных свойств: высокой механической прочностью и химической стойкостью, прозрачностью и малым водопоглощением. Сцементированный материал хорошо полируется. При цементировании сравнительно крупных обломков минералов конечный продукт получался с большой зоной (40—50 %) связующего компонента, что делало материал декоративно отличным от природного. Поделочный камень был улучшен при использовании в качестве наполнителя различных фракций цементируемого минерала. При разработке

процесса получения композитов ювелирно-поделочных минералов большое внимание уделялось конструкции прессформ. Внедренная в промышленность конструкция позволяет получать за один цикл четыре образца композита в виде пластин размером  $50 \times 50 \times 7$  мм каждая.

По результатам исследования по цементации порошков и обломков поделочных минералов разработан и внедрен в промышленное производство технологический процесс получения композитов бирюзы.

Являясь самым красивым и редким из непрозрачных зелено-голубых камней, бирюза побуждала исследователей искать пути получения этого ценного минерала в искусственных условиях. Еще в XIX в. получена искусственная бирюза, сходная по физическим свойствам с природной. Она производилась в Австрии, Франции, Англии [6]. Получали такую бирюзу прессованием осажденного фосфата алюминия, подкрашенного олеатом меди. При нагревании в пламени газовой горелки она спекается в черное стекло, в то время как природная бирюза при такой обработке превращается в темно-бурый порошок.

Имитация бирюзы была получена также нагреванием и сжатием гидроксида алюминия с сульфатом меди [6]. Этот продукт обладает высокой твердостью (6 по шкале Мооса), плотностью  $2,2 \text{ г/см}^3$  и синим цветом, не свойственным природной бирюзе. Снижение плотности материала обусловлено наличием в нем газовых пузырьков. Под микроскопом в шлифах такого материала хорошо просматриваются непрозрачные включения, погруженные в серо-зеленую цементную массу.

Известны и другие способы имитации бирюзы, однако количество работ, посвященных подлинно синтезу этого минерала, крайне ограничено. В тридцатые годы появились сообщения о получении синтетической бирюзы еще двумя способами [6]. Первый способ заключался в смешивании сульфатов меди и алюминия с гидроксидом алюминия и кислым фосфорнокислым натрием, взятым в эквимольных бирюзе соотношениях, с последующим подогревом, а затем вымыванием образовавшегося сульфата натрия и сдавливанием на прессе полученного порошка.

Второй способ предусматривал смешивание тонкоизмельченных углекислой основной меди, гидроксида алюминия и фосфорной кислоты в определенных соотношениях. Полученная смесь тщательно перемешивалась, нагревалась до температуры несколько выше  $100^\circ\text{C}$  и сдавливалась на гидравлическом прессе.

Долгое время в литературе не было сведений о качестве синтезируемой бирюзы. В 70-е годы появилось сообщение о получении во Франции синтетической бирюзы с плотностью  $2,68 - 2,75 \text{ г/см}^3$  и показателем преломления, равным 1,61, т. е. аналогичной природной кондиционной бирюзе [6]. Исследованиями показано отсутствие в синтетической бирюзе органических и других инородных цементов.



Во ВНИИСИМСе разработана и внедрена в промышленное производство технология получения синтетической бирюзы, заключающаяся в спекании при повышенных температурах и давлении тонкоизмельченных порошков компонентов бирюзы, взятых в стехиометрическом соотношении согласно химическому составу минерала.

Для получения синтетической бирюзы, визуально сходной с природной сетчатой бирюзой, и для придания камню сходства с природной прожилковой бирюзой в исходный материал вводились специальные декоративные присадки. Это позволило получить синтетическую бирюзу, по физическим и химическим свойствам не уступающую природным образцам. Окраска полученной бирюзы ярко-голубая, иногда с голубовато-зеленым оттенком, образцы хорошо воспринимают полировку. Под микроскопом бирюза имеет вид мелкозернистого агрегата неправильных, угловатых и пластинчатых выделений, погруженных в изотропный субстрат. По структуре и типу зернистости она представляется близкой к плотной природной бирюзе.

Изучение сравнительных особенностей окрасок синтетических, облагороженных и природных минералов позволяет разработать методы идентификации и оценки качества синтетических и облагороженных аналогов и указать направление дальнейших работ по синтезу и облагораживанию минералов. При получении синтетической бирюзы, которая по химическому составу и структурным особенностям является аналогом природной, была предпринята попытка с известной степенью приближения моделировать условия образования бирюзы в природе. Процесс образования бирюзы, в природных условиях длящийся многие годы, представляет собой, в конечном счете, старение коллоида, и в лабораторных условиях он был ускорен применением высоких температур и давлений.

Получаемые образцы синтетической бирюзы имели ярко-голубую окраску. Для сравнительного исследования особенностей окраски изучались также спектры оптического поглощения природной бирюзы ярко-голубого, голубовато-зеленого и зеленовато-бурого цветов.

Оптические измерения проводились на спектрофотометре СФ-4 с приставкой диффузионного отражения ПДО-1 в области 240—1100 нм. Окраска синтетической и природной ярко-голубого цвета бирюзы визуально идентична, спектры оптического поглощения характеризуются наличием максимумов поглощения в УФ области и в области 600—1000 нм, однако распределение интенсивности полос различное: в УФ области поглощение в образцах природной бирюзы значительно интенсивнее, чем в образцах синтетической, полоса 600—1000 нм интенсивнее в образцах синтетической бирюзы. Для зеленых разновидностей природной бирюзы отмечаются также слабые полосы поглощения в области 500 нм в сторону коротких длин волн.

Бирюза относится к группе минералов со сложным типом

окраски, которая обусловлена электронными переходами ионов-хромофоров меди и железа. Структура минерала представлена каркасом из  $\text{PO}_4$ -тетраэдров и  $(\text{Al}, \text{Fe})$ -октаэдров, связанных друг с другом общими ОН-вершинами. В крупных полостях в центросимметричных положениях располагаются ионы  $\text{Cu}^{2+}$  ( $\text{Zn}^{2+}$ ) в октаэдрическом окружении из четырех групп ОН и двух  $\text{H}_2\text{O}$ . Истинная симметрия  $\text{Cu}$ -октаэдров  $c_4$ . Понижение симметрии  $\text{Cu}$ -октаэдров приводит к расщеплению основного состояния  ${}^2E_g$  и верхнего состояния  ${}^2T_{2g}$  на две и три компоненты соответственно, поэтому должны наблюдаться четыре оптических перехода: три в видимой и один в ИК областях спектра. Эти оптические переходы наблюдаются в виде слабых максимумов, осложняющих широкую полосу поглощения в области 600—1000 нм. В этой области спектра могут давать вклад в поглощение и ионы  $\text{Fe}^{2+}$ , если допустить замещение ими в незначительной концентрации ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Поглощение в УФ части спектра и плохо разрешенные полосы в видимой области, наиболее характерные для зеленых разновидностей бирюзы, определяются поглощением ионов  $\text{Fe}^{3+}$  в шестерной координации ( $\text{Al}$ -октаэдры). Полоса переноса заряда  $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{F}^{3+}$ , имеющая максимум поглощения в УФ области, длинноволновым краем простирается в сине-голубую область спектра, тем самым определяя оттенок окраски бирюзы. Спектр диффузионного отражения синтетической бирюзы характеризуется теми же максимумами поглощения, что и спектр природной, но имеет место перераспределение интенсивностей: менее интенсивное поглощение в УФ области и более интенсивное в области 600—1000 нм, полосы 500 нм, характерные для зеленых разновидностей бирюзы, отсутствуют в синтетической. Это позволяет заключить, что окраска синтетической бирюзы, как и природной, связана с поглощением ионов меди и железа, но содержание ионов железа в степени окисления 3 значительно ниже (по данным ЭПР, в три раза меньше, чем в природных образцах ярко-голубого цвета). Концентрация ионов  $\text{Fe}^{3+}$  может служить критерием качественной оценки окраски бирюзы и отличия синтетической бирюзы от природной.

Несмотря на значительные трудности, связанные с синтезом и облагораживанием камнесамоцветного сырья под давлением, можно ожидать, что в дальнейшем с совершенствованием технической базы это направление будет успешно развиваться как в научных исследованиях, так и в промышленности.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Акустические кристаллы*. М., Наука, 1982.
2. *Аникин И. Н., Матвеев С. И.* О кристаллизации слюд типа фторфлогопита из расплава и о вязкости расплава. — В кн.: Экспериментальные исследования минералообразования в сухих окисных и силикатных системах. М., 1972, с. 248—255.
3. *Багдасаров Х. С.* Проблемы синтеза тугоплавких оптических монокристаллов. — В кн.: Рост кристаллов. М., 1977, т. 12, с. 179—195.
4. *Багдасаров Х. С., Карпов И. И., Грецушников Б. Н.* Выращивание кристаллов иттрий-алюминиевого граната. М., Изд. ЦНИИЭлектроника, 1976.
5. *Багдасаров Х. С., Классен-Неклюдова М. В.* Рубин и сапфир. М., Наука, 1974.
6. *Балицкий В. С., Лисицина Е. Е.* Синтетические аналоги и имитации природных драгоценных камней. М., Недра, 1981.
7. *Балкевич В. Л., Беляков А. В., Менькова Е. Р.* К вопросу о синтезе и спекании чистого муллита. — Труды Моск. хим.-технол. ин-та, 1983, № 128, с. 54—59.
8. *Воронько Ю. К., Соболев А. А.* Спектроскопия активированных центров редкоземельных ионов в лазерных кристаллах со структурой граната. — Труды ФИАН СССР, 1977, т. 98, с. 41—77.
9. *Грошева В. М., Карпинос Д. М., Панасевич В. М.* Синтетический муллит и материалы на его основе. Киев, Техника, 1971.
10. *Грум-Гржимайло О. С.* Муллит в керамических материалах. — Труды НИИСтройкерамика, 1975, вып. 4а, с. 79—116.
11. *Дриц В. А., Гончаров Ю. И., Хаджи И. П.* Условия образования и физико-химические свойства трехрядного ленточного силиката с радикалом  $[Si_2O_6]$ . — Изв. АН СССР. Сер. геол., 1976, № 7, с. 32—41.
12. *Зайцев В. А., Новиков А. А., Родин В. И.* Производство фтористых соединений при переработке фосфатного сырья. М., Химия, 1982.
13. *Золн В. Ф., Маркушев В. М., Царюк В. И.* Электронно-колебательные спектры кристаллов, активированных неодимом. — Журнал прикладной спектроскопии, 1983, т. 38, № 4, с. 614—619.
14. *Исследование влияния высокотемпературного отжига на поглощение акустических волн в твердом растворе  $Y_{1-x}Lu_xAl_3O_{12}$* /А. П. Андреев, С. Ф. Ахметов и др. — Физика твердого тела, 1982, т. 24, № 4, с. 1228—1231.
15. *Калинин Д. В., Денискина Н. Д., Лохова Г. Г.* Амфиболовые асбесты, их синтез и генезис в природе. Новосибирск, Наука, 1975.
16. *Киевченко Е. Я., Сенкевич Н. Н., Гаврилов А. П.* Геология месторождений драгоценных камней. М., Недра, 1974.
17. *Кофстад П.* Отклонение от стехиометрии, диффузия и электропроводность в простых оксидах металлов. М., Мир, 1975.
18. *Лодиз Р., Паркер Р.* Рост монокристаллов. М., Мир, 1974.
19. *Марфуни А. С.* Спектроскопия, люминесценция и радиационные центры в минералах. М., Недра, 1975.
20. *Матвеева Ф. А.* Синтез муллита из каолинита и фтористого алюминия. — В кн.: Физико-химическое исследование алюмосиликатных и цирконий-содержащих систем и минералов. Новосибирск, 1972, с. 48—57.
21. *Новая полиморфная разновидность волокнистых фторамфиболов  $Mg_3[Si_2O_6]_2$* /И. П. Хаджи, В. А. Дриц, В. Г. Яроцкий и др. — В кн.: Новые данные о минералах СССР. М., 1979, вып. 2, с. 153—162.
22. *Новые материалы из оксидов и синтетических фторсиликатов*. Киев, Наукова думка, 1982.
23. *О новом типе ленточных силикатов*/В. А. Дриц, Ю. И. Гончаров, В. А. Александрова и др. — Кристаллография, 1974, т. 19, вып. 6, с. 1186—1193.
24. *Платонов А. Н., Таран М. Н., Балицкий В. С.* Природа окраски самоцветов. М., Недра, 1984.

25. Поглощение продольных высокочастотных акустических волн в кристаллах  $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$ /Ю. В. Гуляев, С. Н. Иванов и др. Журнал экспериментальной и теоретической физики, 1983, т. 84, вып. 2, с. 672—678.
26. Полежаев В. И. Особенности гидродинамики расплавов и растворов в процессе выращивания кристаллов.— В кн.: 4-я Международная школа специалистов по росту кристаллов. М., 1980, ч. 1, с. 279—297.
27. Синтез минералов и экспериментальные исследования. М., Недра, 1981.
28. Синтетические амфиболовые асбесты/Л. Ф. Григорьева, Т. А. Макарова, Э. Н. Корытнова и др. Л., Наука, 1975.
29. Смит Г. Драгоценные камни. М., Мир, 1980.
30. Спектры неупругого рассеяния медленных нейтронов и распространения акустических волн в твердом растворе  $Y_{3-x}Lu_xAl_5O_{12}$ /С. И. Морозов, С. А. Данилкин и др. — Физика твердого тела, 1983, т. 25, № 4, с. 1135—1142.
31. Справочник по лазерам. Т. 1. Под ред. А. М. Прохорова. М., Советское радио, 1981.
32. Структурные особенности, спектроскопия и стимулированное излучение кристаллов иттрий-гольмий-алюминиевых гранатов/М. К. Ашуров, Ю. К. Воронько, Е. В. Жариков и др. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1979, т. 15, № 7, с. 1250—1255.
33. Тугоплавкие соединения редкоземельных металлов. Новосибирск, Наука, 1979.
34. Фазовый и химический состав плавленного муллита, полученного методом высокочастотного нагревания/И. А. Суркова, Р. Н. Руппельт, В. Л. Балкевич и др. — Изв. АН СССР. Сер. Неорганические материалы, 1977, т. 13, № 4, с. 712—716.
35. Фторфлогопит и материалы на его основе. М., Недра, 1984.
36. Электрические свойства монокристаллов иттрий-алюминиевого граната/С. В. Колодиева, Е. Н. Шурьгин, А. Г. Давыденко и др. — В кн.: Синтез монокристаллического минерального сырья. М., 1982, с. 87—91.
37. Элзуэл Д. Искусственные драгоценные камни. М., Мир, 1981.
38. Энциклопедия неорганических материалов. Т. 2/Под ред. И. М. Федорченко. Киев, Высшая школа, 1977.
39. Abdel Rehim A. M. Formation of mullite, topaz and corundum.— Thermochim. Acta, 1975, N 13, p. 231—239.
40. Carruthers I. R. Flow transitions and interface shapes in the Czochralski growth of oxide crystals.— J. Cryst. Growth, 1976, v. 36, N 2, p. 212—214.
41. Cockayne B., Lent B. A complexity in the solidification behavior of molten  $Y_2Al_5O_{13}$ .— J. Cryst. Growth, 1979, v. 46, N 3, p. 371—376.
42. Cockayne B., Lent B., Roslington G. M. Interface shape changes during the Czochralski growth of gadolinium, gallium garnet single crystals.— J. Mat. Sci., 1976, v. 11, N 2, p. 259—263.
43. Dürorič S., Fejdi P. Synthesis and crystal structure of germanium mullite and crystallochemical parameters of D-mullite.— Silikaty, 1976, v. 20, N 2, p. 97—112.
44. Guse W., Mateika D. Growth of mullite single crystals ( $2Al_2O_3 \cdot SiO_2$ ) by the Czochralski method.— J. Cryst. Growth, 1974, v. 22, N 2, p. 237—240.
45. Kriven W. M., Pask J. A. Solid solution range and microstructures of melt-grown mullite.— J. Amer. Cer. Soc., 1983, v. 66, N 9, p. 649—654.
46. Kvapil J., Kvapil Jos., Kubecek V. Laser properties of YAG: Nd grown from the melt contained in molybdenum crucibles.— Czech. J. Phys., 1979, v. B29, N 11, p. 1282—1292.
47. Mackenzie K. J. D. Infrared frequency calculations for ideal mullite ( $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ).— J. Amer. Cer. Soc., 1972, v. 55, N 2, p. 68—71.
48. Purity and doping possibilities of  $Al_2O_3$  and YAG molten in Mo crucibles and crystals grown from this melt/J. Kvapil, B. Perner, V. Blazer, Jos. Kvapil — Kryst. und Techn., 1980, v. 15, N 10, p. 1163—1166.
49. Studies on large fluoroflogopite single crystals  $KMg_3(AlSi_3O_{10})F_2$  grown from melt/Han Pendi, Wang Guofang, Li Migwen etc.— In: VII Int. Conf. on crystal growth. Stuttgart, Germany FR, 1983, Abs. N 5.67.
50. Virginia kyanite and myllite.— Amer. Cer. Soc. Bull., 1982, v. 61, N 12, p. 1264.

# ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие . . . . .	3
<b>Часть I. СЛОИСТЫЕ И ВОЛОКНИСТЫЕ СИЛИКАТЫ . . . . .</b>	<b>5</b>
Глава 1. Синтез искусственной слюды. <i>В. П. Голенко, Е. В. Полянский, Ю. М. Путилин, В. Г. Яроцкий</i> . . . . .	5
Состояние работ по синтезу кристаллов . . . . .	5
Физико-химические основы синтеза . . . . .	7
Выращивание кристаллов из расплава . . . . .	29
Основы производства . . . . .	71
Свойства кристаллов фторфлогопита и электронизоляционных материалов на его основе . . . . .	81
Глава 2. Синтез асбестов. <i>Ю. М. Путилин, В. Г. Яроцкий</i> . . . . .	102
Характеристика природных асбестов . . . . .	103
Синтез в гидротермальных условиях . . . . .	107
Синтез во фторсиликатных системах . . . . .	114
Физико-механические свойства природных и синтетических асбестов . . . . .	128
Глава 3. Синтез муллита. <i>Е. В. Полянский, Ю. М. Путилин, Е. Г. Яроцкая, В. Г. Яроцкий</i> . . . . .	139
Состав, свойства и применение . . . . .	140
Способы синтеза . . . . .	142
Синтез и исследование нитевидных кристаллов . . . . .	150
<b>Часть II. ИТРИЙ-АЛЮМИНИЕВЫЕ ГРАНАТЫ.</b>	
<b>КАМНЕСАМОЦВЕТНОЕ СЫРЬЕ . . . . .</b>	<b>168</b>
Глава 4. Синтез иттрий-алюминиевого граната. <i>А. Г. Давыдченко, С. А. Смирнова, А. А. Шабалтай</i> . . . . .	168
Метод горизонтальной направленной кристаллизации . . . . .	169
Метод Чохральского . . . . .	203
Глава 5. Синтез камнесамоцветного сырья . . . . .	231
Сапфир. <i>А. Г. Давыдченко</i> . . . . .	231
Циркон. <i>В. П. Голенко, В. Ф. Иванов, М. И. Самойлович</i> . . . . .	236
Жадент. <i>Л. В. Горбунов, М. И. Самойлович</i> . . . . .	243
Бирюза. <i>Ю. А. Белякова, М. И. Самойлович</i> . . . . .	249
Список литературы . . . . .	254

