Записки Ленинградского ордена Ленина, ордена Октябрьской Революции
и ордена Трудового Красного Знамени горного института
им. Г.В.Плеханова, т.ХУШ, вып. 2, 1975 г.

ОБ УСТРАНЕНИИ ДЕФЕКТОВ КРИСТАЛЛОВ

А.В.СКРОПЫШЕВ

Важнейшей задачей настоящего времени является охрана природы и наиболее эффективное использование природных богатств, в частности месторождений монокристального сырья: исландского шпата, горного хрусталя, оптического флюорита, турмалина, мусковита, флогопита, драгоценных и поделочных камней и т.п. Месторождения этих полезных ископаемых довольно редки, а скопления высококачественных монокристаллов в значительных количествах встречаются еще реже.

Все возрастающая потребность в кристаллах этих минералов сейчас удовлетворяется в основном за счет эксплуатации естественных месторождений и частично за счет искусственного их получения. Добываемые из месторождений кристаллы обладают многочисленными природными дефектами. Качество существенно ухудшается и при разведке месторождений, добыче и обработке кристаллов. Выход кондиционного материала от добываемых кристаллов обычно составляет несколько процентов, а иногда и доли процента. Главная же масса кристаллов идет в отвалы и не используется в народном хозяйстве. Это приводит к повышению стоимости кондиционных монокристаллов и быстрому истощению не только рядовых, но и уникальных месторождений. При таком использовании кристаллов в ближайшее десятилетие основные месторождения этих полезных ископаемых будут выработаны. Отсутствие же монокристального сырья крайне отрицательно скажется на развитии таких важных отраслей науки и техники, как физическая оптика, радиоэлектроника, химия, биология, медицина, астронемия, космонавтика, счетно-решающая техника, техника связи и др.

Результаты теоретических исследований физиков, кристаллографов, минералогов, металлургов, изучение свойств кристаллов, наблюдения над процессами, происходящими в природных кристаллах, а также выполненные экспериментальные работы позволяют сделать вывод о том, что

многие дефекты кристаллов можно устранить и, следовательно, превратить дефектные кристаллы в кондиционные.Исправление ("залечивание"), хотя бы небольшой части (1-2%) добываемых из месторождений кристаллов равносильно открытию, разведке и освоению известных к настоящему времени месторождений, так как с каждого из них можно будет получать удвоенное количество кондиционного материала. Это создаст третий источник снабжения народного хозяйства монокристальным сырьем, обеспечит более эффективное использование природных богатств и принесет большую прибыль.

Все многообразие дефектов кристаллов физики классифицируют по их мерности на нуль-, одно-, дву- и трехмерные.

К нульмерным,или точечным,дефектам относятся вакантные узлы кристаллической структуры и отдельные атомы, внедренные в междоузлия. Эти дефекты обусловливают окраску кристаллов, изменение их светопропускания и т.п.

Одномерные дефекты выражаются дислокациями, которые представляют собой микроскопические дефекты кристаллической решетки. Движение дислокаций приводит к пластической деформации, а их взаимодействие определяет совокупность механических свойств кристалла.

Двумерные дефекты выражаются в блоковом строении кристаллов. Границы между блоками возникают потому, что отдельные блоки повернуты один относительно другого на некоторый угол. Следовательно, кристаллы, особенно анизотропные, становятся неоднородными.

Трехмерные дефекты обусловлены крупными неоднородностями кристаллов, линейные размеры которых по всем трем измерениям могут значительно превышать межатомные расстояния: различные трещины, поры. К этой же группе следует относить и такие макродефекты, как твердые, жидкие, газово-жидкие включения и т.п.

Дефекты могут возникать при росте кристаллов и после их образования. Это зависит от физико-химических условий. При изменении условий одни дефекты могут переходить в другие, появляются новые дефекты и исчезают ранее существовавшие.

При отсутствии дефектов в кристаллах происходит неупорядоченное, ненаправленное движение атомов, размах и скорость которого увеличивается с повышением температуры. Наличие же в кристаллах тех или иных дефектов создает неравновесное состояние, с которым связана избыточная энергия. Кристалл в соответствии с законом Кюри-Вульфа стремится к наиболее выгодному энергетическому состоянию, что и приводит при благоприятных условиях к устранению дефектов.

История ("биография") кристаллов обычно довольно длительна и сложна. В процессе своего образования кристаллы приобретают различные неоднородности, располагающиеся,главным образом, по зонам и пирамидам роста: окраску, свили, газово-жидкие и твердые включения и др. Первичные дефекты являются причиной направленного движения атомов как в процессе роста кристаллов, так и при дальнейшей их жизни, поэтому от части дефектов кристаллы могут освободиться. Но они могут

приобрести новые, вторичные, дефекты: дислокации, различные трещины, механические двойники, новую окраску, вторичные газово-жидкие, газовые, твердые включения, обусловленные изменяющейся физико-химической обстановкой (термическим режимом, давлением, механическим воздействием при тектонических процессах, радиоактивным облучением и т.д.). Вторичные дефекты в большинстве случаев располагаются по ослабленным местам кристаллов. Появление новых дефектов вызывает новое направленное движение.

Таким образом, в кристаллах происходит непрерывное, различно направленные движения, приводящие к устранению ранее существовавших и приобретению тех или иных новых дефектов.

Скорость восстановления равновесного состояния кристалла, а следовательно и возможность устранения дефектов, зависит от особенностей строения кристалла, характера дефекта и физико-химических условий, в которых он находится. Создание благоприятных условий, при которых можно устранить те или иные дефекты кристаллов, и является главной задачей, которая позволит решить рассматриваемую проблему.

В теоретическом плане эти условия изучаются многими учеными. Особенно интенсивно ведутся исследования в области физики твердого тела. Теория дислокаций, являющаяся одним из разделов этой науки, получила свое развитие лишь в послевоенные годы. В настоящее время наряду с известными монографиями В.Рида [10] , А.Коттрелл [7], Ж.Фриделя [22] ежегодно печатается около 3000 научных статей, в которых развиваются представления о дислокациях или проводятся экспериментальные данные исследований, выполненных в этом направлении. Важная роль в разработке теории диффузионных процессов в кристаллах принадлежит Е.И.Френкелю [21] , Я.Е.Гегузину [12] , А.И.Китайгородскому [5] , В.Зайту [4] и многим другим. Современные теоретические основы по генезису кристаллов, их структуре изложены в работах Н.В.Белова, А.В.Шубникова, Г.Г.Лемлейна, И.И.Шафрановского, В.А.Мокиевского, Д.П.Григорьева и др.

На основании указанных теоретических исследований, особенно в металлургии, осуществляются многочисленные инженерные разработки, создаются новые технологические процессы получения, переработки и обработки металлов. Детально изучена морфология, различные (химические, механические, электрические, оптические и др.) свойства монокристаллов (например, исландского шпата, горного хрусталя и т.п.), особенности дефектов и причины их возникновения. Работ, направленных на устранение дефектов кристаллов, пока еще очень мало. Г.Г.Леммлейн [8] разработал важные положения теории залечивания трещин в кристаллах и экспериментально показал (правда, на легкорастворимых кристаллах), как происходит зарастание трещин, возникновение жидких включений в них и диффузионное перемещение последних.

Я.Е.Гегузин [2] убедительно показал возможность диффузионного перемешивания, а следовательно и устранения некоторых дефектов кристаллов, при воздействии тепла, электрического тока, направленного давления. Так, непрозрачный белый кристалл галита (видимо, содержащий

мельчайшие газовые или газово-жидкие включения) в течение 2 ч нагрели до 650°С (рис. 1). При этом периферическая часть кристалла оказалась лишенной включений и стала прозрачной. Я.Е.Гегузин считает, что при нагревании кристалла мелкие поры объединились в более крупные, а те, которые находились в периферической части, были поглощены свободным пространством (более крупной порой), окружающим кристалл. Просветление кристалла произошло потому, что объединение пор уменьшило его свободную энергию. Я.Е.Гегузин рассмотрел также возможность перемещения поры в ионном кристалле при воздействии электрического тока (рис. 2). Постоянный ток вызывает объемную и поверхностную диффузии вещества. При этом атомы в поре перемещаются в направлении отрицательного заряда (влево), а сама пора – к положительному заряду (вправо).

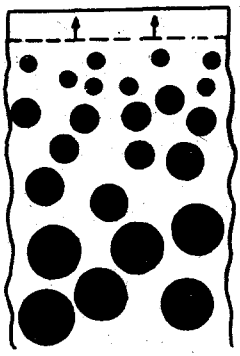


Рис. 1. Схема диффузионного перемещения и объединения мелких включений в более крупные при нагревании в кристалле галита

Механическое двойникование в кристаллах и, в частности в кристаллах кальцита, известно давно, и этому явлению посвящено много работ. Однако на возможность устранения таких двойников для улучшения качества кристаллов впервые обратил внимание А.А.Штернберг [23]. На основе изучения особенностей строения механических двойников в кальците [12] в 1963 г. автор статьи при участии О.Н.Чашникова сконструировал и изготовил специальное устройство для устранения этого дефекта, что позволило превратить в кондиционные значительную часть дефектных кристаллов.

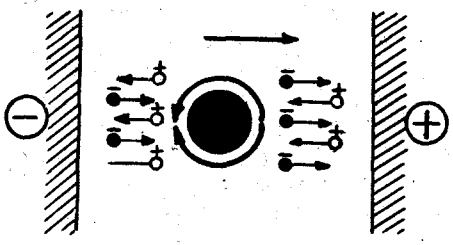


Рис. 2. Схема воздействия на пору согласованных потоков объемной (⇒) и поверхностной (⇒) диффузии в ионном кристалле (стрелкой показано возможное направление движения пор)

Природа окраски кристаллов давно привлекала внимание ученых (К.Пикбрам [9], М.И.Самойлович, В.Г.Лужников [11], Г.Ф.Комовский, Я.П.Сношко [6] и др.). На основании многочисленных и разнообразных исследований (фотометрических, оптических, химических, спектральных, битумологических, термических) установлено [15, 16, 18,19]:

1. По характеру окраски кристаллы исландского шпата Восточно-Сибирских месторождений разделяются на две ветви: желтые и желтые с красноватым оттенком.

2. Различный характер окраски исследуемых кристаллов обусловлен наличием в них битумов: желтая окраска связана с содержанием в кристаллах битума C, а желтая с красноватым оттенком – битума A. В некоторых кристаллах присутствуют оба битума и тогда трудно уста-

новить характер окраски.

3. Степень окрашенности кристаллов различная – от бесцветных (пропускание видимого света до 80%) до густо окрашенных (пропускание видимого света до 32%). Это позволило разработать шкалу окраски и по степени окрашенности выделить 15 классов – от 0 до XIУ.

4. Желтые кристаллы при медленном нагревании от 200 до 400°С полностью обесцвечиваются. Разработанная Я.П.Сонпко [6] и автором статьи [11, 13] технология термического обесцвечивания указанных кристаллов с успехом используется в промышленности. Кристаллы же, окрашенные в желтый цвет с красноватым оттенком, при нагревании не только не обесцвечиваются, но и приобретают бурую, а при более высокой температуре (до 600°С) – черную окраску.

5. Желтые кристаллы обесцвечиваются при облучении их ультрафиолетовым светом. Способ разработан ВНИИП. В качестве источника облучения используются лампы БУВ–30 или БУВ–60 (бактерицидные цвиолевые). Этим способом удается обесцвечивать лишь мелкие кристаллы. Крупные блоки, обладающие незначительной прозрачностью в ультрафиолетовой части спектра, очень слабо обесцвечиваются даже при длительном непрерывном облучении (до 800 ч).

6. Термическая обработка кристаллов (окрашенных и бесцветных) повышает на 10–40% их спектральное пропускание в диапазонах длин волн от 200 до 400 нм. Кристаллы обжигают в муфельной печи, постепенно (на 1°С за 2 мин) нагревая до 300–350°С, выдерживают при этой температуре в течение 10 ч и так же постепенно охлаждают до комнатной температуры [20] .

Общеизвестно "залечивание" трещин в кристаллах кварца, флюорита, кальцита и других минералов (Н.П.Ермаков [3], А.В.Скрошшев [14]). Нередко удается наблюдать все этапы этого процесса: момент отшнурования трещины на отдельные участки, заполненные раствором, постепенное изменение формы изолированных, вначале жидких, а по мере понижения температуры и газово-жидких включений, приобретение включениями изометрической формы или формы отрицательных кристаллов. О существовании когда-то в кристалле трещины обычно удается судить лишь по пространственному положению газово-жидких включений.

Известно так же, что окрашенные кристаллы минералов, располагающиеся вблизи поверхности и подтвергающиеся действию солнечных лучей, обесцвечиваются. Автору приходилось наблюдать, когда одна, нижняя, половина кристалла исландского шпата, располагающаяся в рыхлых наносах была окрашена в желтый цвет, а вторая, верхняя, подвергающаяся воздействию дневного света, была совершенно бесцветной.

Представляют большой интерес сведения о движении глинистых частиц в кристаллах кальцита. В них установлена [17–18] первичная зональность, обусловленная захватом глинистых частиц при росте кристаллов. Зоны с глинистыми включениями располагаются параллельно граням ромбоэдра $\{40\bar{4}1\}$.

Между этими зонами видна вторичная зональность, представленная

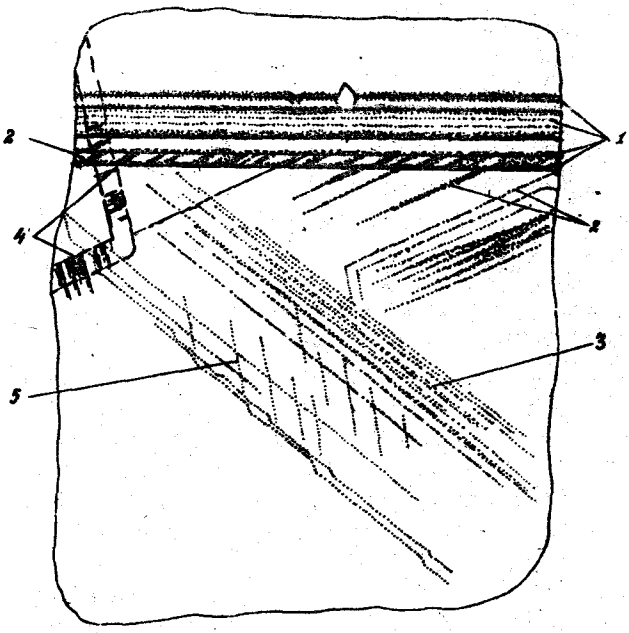


Рис. 3. Расположение в кристалле кальцита зон с глинистыми включениями: 1 – по плоскостям ромбоэдра $\{40\bar{4}1\}$; 2 и 3 – по плоскостям спайности ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$; 4 и 5 – по плоскостям (возможного механического двойникования) ромбоэдра $\{10\bar{1}2\}$

теми же глинистыми включениями, располагающимися уже по плоскостям основного ромбоэдра $\{10\bar{1}1\}$ и ромбоэдра $\{10\bar{1}2\}$ (рис. 3). Указанные плоскости, как известно, являются наиболее ослабленными направлениями в кристаллической структуре: по первому из них кристалл обладает совершенной спайностью, а по второму – происходит механическое двойникование. Следовательно, глинистые частицы, обладающие бо́льшими размерами, чем параметры кристаллической решетки, перемещаются в наиболее ослабленные части кристалла, вероятно, путем диффузии.

Приведенные сведения о "самозалечивании" кристаллов в природных условиях, результаты экспериментальных разработок и теоретические исследования по устранению дефектов в кристаллах убедительно доказывают возможности улучшения их качества. Однако эти же сведения доказывают, что рассматриваемой проблеме уделяется явно недостаточно внимания.

Дальнейшие исследования с использованием современных и разнообразных способов физико-химического воздействия на кристаллы позволят устранять многочисленные их дефекты: "залечивать" трещины, "сращивать" отдельные части, восстанавливать однородность кристаллов устранением свилей, твердых, газовых, жидких, газово-жидких включений и т.д. Эти исследования представляют большой теоретический интерес, позволят получать из месторождений в десятки раз больше и более высокого качества монокристального сырья, дадут огромный экономический эффект и создадут возможность сохранить недра ценнейшего минерального сырья на многие последующие годы.

Литература

1. Гегузин Я.Е. Микроскопические дефекты в металлах. Металлургиздат, 1962.

2. Гегузин Я.Е. Очерки о диффузии в кристаллах. "Наука", 1970.

3. Ермаков Н.П. Исследование минералообразующих растворов. Изд. Харьковск. ун-та, 1950.

4. Зайт В. Диффузия в металлах. ИЛ, 1958.

5. Китайгородский А.И. Порядок и беспорядок в мире атомов. "Наука", 1966.

6. Комовский Г.Ф., Скопко Я.П. Желтая окраска исландского шпата и способы его обесцвечивания. Тр. ВНИИП, 1957, т.1, вып. 1.

7. Коттрелл А.Х. Деформация и пластическое течение в кристаллах. ИЛ, 1958.

8. Лемминлейн Г.Г. К теории залечивания трещин в кристаллах и о равновесной форме отрицательного кристалла. ДАН СССР, нов. сер, 1953, т.89, № 2.

9. Пшибрам К. Окраска и люминесценция минералов. ИЛ, 1959.

10. Рид В.А. Дислокации в кристаллах. ИЛ, 1958.

11. Самойлович М.И., Лужников В.Г. О природе желтой окраски кальцита. Зап. ВМО, 1969, ч.98, вып.4.

12. Скропышев А.В. Месторождения исландского шпата Сибирской платформы, их генезис, закономерности пространственного распределения и качество сырья. Автореф. диссертации на соиск. уч. степени доктора геол.-мин. наук. Изд. ЛГИ, 1954.

13. Скропышев А.В., Мокиевский В.А. О нарушениях в кристаллах исландского шпата. Зап. ВМО, 1955, ч. 84, вып. 2.

14. Скропышев А.В. Газово-жидкие включения в кристаллах исландского шпата. Минералогический сборник Львовского геол. общества, 1957, № 11.

15. Скропышев А.В. Опыты по обесцвечиванию кристаллов исландского шпата месторождений Сибирской платформы. Тр. ВНИИП, 1960, т.4, вып. 1.

16. Скропышев А.В. Природа окраски исландского шпата месторождений Сибирской платформы. Тр. ВНИИП, 1960, т.3, вып.2.

17. Скропышев А.В. О некоторых особенностях кристаллов кальцита из бассейна р.Угам. Тр. ВНИИП, 1962, т. 4, вып. 2.

18. Скропышев А.В. О перекристаллизации кальцита и распределении механических примесей в кристаллах исландского шпата. Зап. ВМО, 1961, ч. 90, вып. 5.

19. Скропышев А.В. О битумах в исландском шпате месторождений Сибирской платформы. Тр. ВСЕГЕИ, нов. сер., 1961, т. 57.

20. Скропышев А.В., Кукуй А.Л. Исландский шпат. "Недра", 1973.

21. Френкель Я.И. Введение в теорию металлов. ГИТТЛ, 1950.

22. Фридель Ж. Дислокации. "Мир", 1967.

23. Штернберг А.А. Устранение механических двойников в кристаллах оптического кристалла. Уч. зап. ЛГУ, серия геолого-почвенных наук, 1945, вып. 13.