



**ПРИРОДНЫЕ
и ИСКУССТВЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ**

Графит, слюда, криолит, кварц и царь камней алмаз... А как они рождаются, изменяются ли со временем и можно ли их синтезировать? Об этих и некоторых других минералах, о великом достижении человеческой мысли — искусственном получении кристаллов — написана эта книга. Вы узнаете, что с помощью минералов можно получить луч света и им резать металл, отделять одни молекулы от других, улавливать и передавать звуковые колебания и совершать многое другое. Вы познакомитесь с различными свойствами синтетических минералов.

Д. Н. ФИНКЕЛЬШТЕЙН

ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

ПОСОБИЕ ДЛЯ УЧАЩИХСЯ

ИЗДАТЕЛЬСТВО „ПРОСВЕЩЕНИЕ“

Москва 1966

ГОС. ПУБЛИЧНАЯ
УЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ
БИБЛИОТЕКА ССОР

51
5891

10
3295 66

Рецензенты:

Четвериков С. Д., доцент МГУ,
Хаджи В. Е., начальник лаборатории ВНИИСИМС,
Самойлович М. И., ведущий конструктор ВНИИСИМС.

МИНЕРАЛЫ ВОКРУГ НАС

Посмотрите внимательнее вокруг: нас окружают минералы. Это из них складывается земная кора, а из нее мы берем необходимые для нашего существования материалы.

Что же такое минералы? Так называют приблизительно однородные по химическому составу, по строению и физическим свойствам вещества, которые образовались и образуются естественным путем при протекавших и протекающих в земной коре физико-химических процессах. Обычно, говоря о минералах, имеют в виду их наиболее многочисленный отряд, составляемый твердыми кристаллическими телами. Рассуждая последовательно, мы должны признать минералами не только твердые вещества, но и такие, как вода, самородная ртуть, метан, углекислый газ и другие природные соединения. Их отличие в том, что чаще всего они существуют в газообразном и жидком состояниях.

Число химических реакций и физических явлений, протекающих в естественных условиях, очень велико. Разнообразны сочетания и комбинации этих процессов. Вот почему так много способов зарождения минералов.

В разных местах земного шара один и тот же минерал мог образоваться совершенно по-разному—все зависело от условий, существовавших в то время и в том месте.

Как же образуются минералы? Все процессы образования горных пород и минералов можно разделить на три группы: эндогенные, экзогенные и метаморфические.

Эндогенные процессы связаны с деятельностью магмы. Магма — это сложный раствор и одновременно расплав множества веществ, преимущественно силикатов, с большим количеством газов (в основном водяными парами). При ее остывании происходит последовательная кристаллизация изверженных горных пород (смесей минералов) и отдельных минералов. Примером горной породы может служить гранит, который состоит из полевого шпата, кварца и слюды. Кристаллизуются из магмы алмаз, платина, руды железа и многие другие минералы.

Большой интерес представляют так называемые пегматиты, которые являются единственным источником такого важного минерала, как слюда (о ней речь пойдет ниже). В пегматитах находят кварц, олово, литий и другие ценные минералы. Пегматиты имеют вид широких (местами в десятки, даже сотни метров) жил, тянущихся на сотни и тысячи метров, или тел неправильной формы (линзы и гнезда).

Вопрос о происхождении пегматитов является спорным. Академик А. Е. Ферсман и ряд других исследователей считают, что пегматиты возникли из магмы в последней стадии ее существования. Когда основной очаг почти полностью застыл, остаточный расплав, богатый редкими и редкоземельными элементами и летучими веществами, при понижении давления проникал

в трещины окружающих пород, и там из него выкристаллизовались пегматиты. По мнению же А. Н. Заварицкого и некоторых других ученых, многие пегматиты народились в результате кристаллизации пород на большой глубине и под высоким давлением. Материнские породы перекристаллизовались в пегматиты при воздействии выделившихся из затвердевавшей магмы минерализованных вод и растворенных в них газов.

Образуются минералы и из газов, выделяющихся из магмы и при вулканической деятельности (например, самородная сера), этот процесс носит название пневматолита; из горячих вод, поднимающихся из глубин Земли (гидротермальные процессы). Когда давление внутри больше наружного, растворы, насыщенные различными веществами, движутся по трещинам к поверхности. Вещества по дороге осаждаются. Типичный гидротермальный минерал — кварц, таким же образом рождается золото и многие цветные металлы.

Экзогенные процессы связаны с выветриванием.

Экзогенные минералы — «рожденные извне» — обязаны своим происхождением в конечном счете энергии Солнца. Строительным материалом для них служат обнажившиеся горные породы и минералы, которые на поверхности земной коры или вблизи нее подвергаются воздействию солнечной энергии, ветра, воды и живых организмов. Под действием кислорода воздуха образуются такие минералы, как лимонит (бурый железняк) и бокситы. Миллионы тонн солей оседают из пересыщенных растворов в морских заливах и озерах (например, в заливе Кара-Богаз-Гол). Появляются минералы и в результате деятельности живых организмов (коралловые рифы, известняки).

Из экзогенных минералов слагаются осадочные горные породы.

При **метаморфических** процессах возникают метаморфические породы. Это продукты глубоких изменений изверженных и осадочных пород, которые при геологических процессах опускались в более глубокие зоны Земли и подвергались воздействию высоких температур и давлений. Метаморфизму могли подвергнуться породы и при внедрении масс магмы. Магма, вступая в контакт с породами, частично расплавляет и изменяет их состав. Так возникают контактовые залежи минералов. При метаморфизме обычно происходит перекристаллизация: мелкие кристаллы исчезают и появляются более крупные. Таковы в общих чертах процессы, при которых рождаются минералы. Большинство минералов имеет кристаллическое строение; на рисунке 1 вы можете ознакомиться с различными группами (системами) кристаллов.

Обычно мы недолговечности живых организмов, их непрестанной изменчивости противопоставляем незыблемость гранитных скал и утесов, устойчивость алмаза, корунда, рутила. Среди знойного безмолвия пустыни десятки веков высятся каменные пирамиды — гробницы фараонов, памятники исполинского труда рабов. На самом же деле постоянство мертвой природы относительно. Например, минералы нарождаются и гибнут, в круговороте изменений превращаясь в другие минералы и горные породы. Природа иной раз позволяет нам увидеть картины роста одних минералов за счет других, очутившихся в неблагоприятных физико-химических условиях существования.

У одних кристаллов изменения происходят достаточно быстро, чтобы человеку удалось их заметить. У других

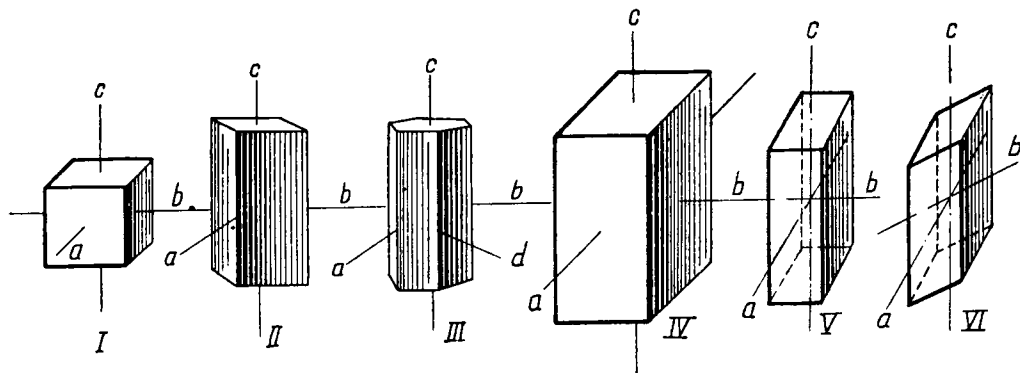


Рис. 1. Системы кристаллов.

I. Система кубическая — кристаллы имеют одинаковую развитость в взаимно перпендикулярных направлениях, что можно обозначить символом: $(a=b=c) 90^\circ$. II. Система тетрагональная — одинаковая развитость будет лишь в двух горизонтальных направлениях: $(a=b \neq c) 90^\circ$. III. Система гексагональная — одинаковая развитость будет в трех горизонтальных направлениях: $[(a=b \neq c) 60^\circ \neq 90^\circ]$. IV. Система ромбическая — кристаллы неодинаково развиты в трех взаимно перпендикулярных направлениях: $(a \neq b \neq c) 90^\circ$. V. Система моноклинная — кристаллы при неодинаковой развитости будут иметь косой вид в одном направлении: $a \neq (b \neq c) 90^\circ$. VI. Система триклинная — кристаллы при неодинаковой развитости будут иметь косой вид в трех направлениях: $(a \neq b \neq c)$.

минералов превращения столь медленны, что перед взорами многих поколений людей их скопления предстают как символы бесконечного постоянства.

Велико различие и в размерах минеральных кристаллов. Природные условия иной раз благоприятствуют вырастанию громадных одиночных кристаллов (монокристаллов) кварца, полевого шпата, берилла и т. д. и гигантских глыб из их сростков (встречались кристаллы кварца весом до 12 *т*). Нередки залежи солевых массивов в многие миллионы тонн. В других местах те же минералы рассеяны в горных породах в виде мельчайших зерен, подчас заметных только в микроскоп.

В природе преобладают мелкие и мельчайшие кристаллы. Крупные кристаллы, о которых в этой книге будет часто идти речь,—исключение из правила.

Известно и изучено множество минералов. Их число в наше время приближается к трем тысячам. Внутри минеральных видов часто обнаруживаются разновидности. Между разновидностями нет резких отличий в строении и свойствах, но в деталях их химический состав неодинаков. Впрочем, не так уж много на нашей планете минералов, которые нетрудно найти во всех ее частях. Их всего насчитывают что-то около ста. Остальные встречаются более или менее редко.

Жизнь человеческого общества и его прогресс тесно связаны с минералами. Самой древней была каменная культура. Минералы и сложенные из них горные породы служили еще первобытному человеку: из них изготовляли каменные топоры, мотыги, ступки, наконечники для стрел и копий. В каменных пещерах человек укрывался от непогоды и хищных зверей. При ударах о камень высекались искры, и таким образом, вероятно, люди научились добывать огонь.

Сейчас из горных пород и минералов строят жилища, различные сооружения и дороги, выплавляют металлы, получают удобрения и другие химические продукты, изготавливают электроматериалы, посуду и многое другое. Добываемая из недр поваренная соль — необходимая часть пищи человека.

Минералы и горные породы человек обрабатывает так, чтобы придать им новые формы и свойства, каких в природе они не имеют. Смешением природных материалов в определенных пропорциях, их переработкой, обжигом или плавлением получают кирпич, бетон, фарфор, стекло, облицовочную и даже режущую металл керамику. Человек открыл способы изготовления извести, гипса, алебаstra, цемента.

В качестве строительного материала искусственные камни оказались намного удобнее, проще и дешевле, чем камни естественные. В современном строительстве в основном используют искусственные камни. Но все же природные минералы (мраморы, граниты и др.) по долговечности и красоте намного превосходят искусственные.

Природа не всегда предоставляет в достаточных количествах или в требуемом качестве нужные человеку минеральные образования. Поэтому, не ограничиваясь добыванием из земли минералов и их обработкой, он ищет и находит способы изготовления искусственных минералов из более простых и доступных материалов.

Искусственными минералами называют различные синтетические продукты, которые по своим свойствам, составу и структуре аналогичны природным минералам. От природных они отличаются стабильностью состава и свойств, причем свойствами можно управлять.

Синтезируя новые материалы, человек иной раз копирует процессы, совершающиеся в земле при образовании естественных минералов. Но чаще он изыскивает способы оригинальные, быстрее протекающие и экономичные. Ведь далеко не все природные процессы минералообразования, из которых некоторые завершились миллиарды лет назад, известны нам в подробностях. К тому же, они протекали слишком медленно и переплетались с другими, нежелательными человеку процессами.

Современная наука и техника дают в руки человека средства, позволяющие не только в точности воспроизводить минералы, но и создавать новые, в природе неизвестные и нередко превосходящие природные по качеству.

Еще раньше чем искусственные минералы потребовались в промышленности, ученые занимались их получением. Людей, естественно, интересовало, как образовалась планета, на которой они живут, а история возникновения минералов — одна из самых увлекательных и поучительных страниц истории Земли, она может пролить свет на многие загадки. Метод синтеза позволяет глубже изучить способы образования минералов в природе, выявить скрытые стороны и тонкие детали этого процесса. Он накапливает факты, проливающие свет на вопрос: каким образом условия возникновения и роста кристаллов влияли на природу и строение минералов и последовательность их выделения в недрах Земли.

Не как мертвый научный капитал накапливаются эти знания: они облегчают поиски и оценку месторождений полезных ископаемых. Разведчику недр очень полезно знать условия, при которых месторождение образовалось, а сведения о механизме процессов минерало-

образования подсказывают ему, в каких геологических условиях, в соседстве с какими породами следует искать данный минерал. Знать, как произошли минералы, значит знать, где их искать.

В последние два десятилетия резко возросло практическое значение синтеза минералов. Это связано с требованиями народного хозяйства, которое уже не могут удовлетворить природные минералы либо из-за того, что их мало, либо из-за недостаточной чистоты, либо из-за дефектов формы, размеров и иных их особенностей. Без них немыслимо развитие радиоэлектроники, автоматики, телемеханики, приборостроения, космонавтики и других отраслей новой техники. Искусственное выращивание кристаллов стало одним из обязательных условий технического прогресса. Вспомним, что греческое слово «техникос» означает «искусственный».

О некоторых замечательных минералах, их роли в народном хозяйстве, о путях их возникновения в природе и способах синтеза рассказано в следующих главах. На страницах, посвященных искусственным минералам, речь пойдет не о подделках и суррогатах, а о полноценных заменителях, повторяющих, а то и превосходящих качества природных минералов.

КРИСТАЛЛЫ ВЫСОКОЙ ТВЕРДОСТИ

В этой главе будет рассказано о натуральных и искусственных минералах, отличающихся очень высокой твердостью. Это полезное свойство по достоинству было оценено уже нашими пращурами: ведь обладающим твердостью телом можно механически обрабатывать другое, менее твердое. Твердость используется в работе станков и инструментов, в обдирочных, шлифующих и полирующих материалах — всюду, где приходится сверлить, резать, строгать, придавать изделию нужные формы и размеры, делать его поверхность гладкой и блестящей.

Твердость — главное и обязательное качество группы абразивов, применяемых в технике для обработки всевозможных материалов: металла и камня, дерева и стекла, кожи, резины и т. д. Слово «абразив» происходит от латинского «абрадере», означающего «сдирать», «скабливать». Абразивные материалы имеют вид порошков или мелких — размером от 0,1 до 2 мм — зерен с острыми режущими ребрами. Каждое зернышко — миниатюрный резец, а так как в работе участвует их великое множество, то получается, что одновременно действуют сотни и тысячи резцов. Из таких зерен изго-

товляют абразивный инструмент — шлифовальные круги, головки, бруски, коронки, карандаши и т. п. — и обдирают шероховатые поверхности, шлифуют и полируют их. Широко он используется также для правки и точкой различных инструментов.

В абразивном инструменте зерна скреплены между собой пластичным связующим веществом — связкой. Ее называют керамической, если применяют смесь из глины, талька, кварца и подобных им материалов; сплавляясь при обжиге, керамика цементирует абразивные зерна. Производят связку также и из искусственных органических смол, например бакелитовой. Если для связки применяют каучук, то она называется вулканической. На любом заводе, изготовляющем машины или приборы, можно увидеть в действии шлифовальные, притирочные и доводочные станки, работающие с помощью абразивного инструмента.

Минералы высокой твердости обычно хрупки, они способны раскалываться от удара. Благодаря хрупкости затупившиеся в работе зерна раскалываются, обнажая новые режущие кромки. Когда отработанные зерна выпадают, на их место выступают новые, с острыми ребрами. Такое свойство зерен как раз и придает абразивному инструменту способность самозатачиваться, т. е. в какой-то мере восстанавливать свою режущую способность. Но в конце концов наступает момент, когда необходимо удалить слой затупившихся зерен, и тогда прибегают к правке, которая восстанавливает и форму абразивного инструмента. Но если абразив чрезмерно хрупок, то он быстро разрушается, прежде чем будет использована вся его режущая способность.

Исчерпывающе определить сущность твердости не так-то просто. Наиболее общее определение выглядит

так. Твердость — это способность тела сопротивляться механическому воздействию другого тела. Единого понимания твердости нет: ее измеряют, дают ей количественную оценку, но разными методами, основанными на различных принципах. Оттого и результаты измерений разными методами не всегда сопоставимы.

Простой метод измерения твердости предложил более ста лет назад немецкий минералог Моос. Он построил шкалу из десяти минералов, подобрав их таким образом, что каждый последующий минерал царапает предыдущие:

- | | |
|-------------------------------------|----------------------------------|
| 1. Тальк $Mg_3 [Si_4O_{10}] (OH)_2$ | 6. Ортоклаз $K [AlSi_3O_8]$ |
| 2. Гипс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ | 7. Кварц SiO_2 |
| 3. Кальцит $CaCO_3$ | 8. Топаз $Al_2 [SiO_4] (F,OH)_2$ |
| 4. Флюорит CaF_2 | 9. Корунд Al_2O_3 |
| 5. Апатит $Ca_5 [PO_4]_3 (F,Cl)$ | 10. Алмаз C |

Шкала дает лишь относительное представление о твердости и очень неравномерна в своих ступенях. Тальк мягче алмаза не в 10 раз, как можно было бы думать, а почти в 5 миллионов раз! Гипс тверже талька в 1,3 раза, а кальцит тверже гипса уже в 6,5 раза. Тем не менее шкала Мооса удобна, проста, наглядна, она и сейчас широко используется.

ЦАРЬ КАМНЕЙ

Алмаз... Уже только блеск кристаллов этого «совершенства природы» заметно выделяет его в мире камней. Правда, может статься, неопытный глаз равнодушно скользнет мимо алмаза-сырца, выглядывающего из горной породы: подчас это невзрачный камешек неправильной формы, шероховатый и непрозрачный.

Но вот поверхность очищена от тусклой с трещинами корки, огранена и отшлифована... и кристалл засверкал синими, красными, желтыми лучами — всеми цветами радуги. Писатель А. И. Куприн сравнил алмаз с солнечным светом, сгустившимся в земле и охлажденным временем. Трудно бывает отвести взгляд от сияющего снопом света и переливающегося яркими красками прозрачного алмаза чистой воды. Недаром знаменитый старинный алмаз, ныне хранящийся в лондонском Тауэре, назван «Коинур», что в переводе с арабского значит «гора света».

Если исключить золото, то вряд ли найдется другое вещество, с которым было бы связано столько легенд и правдивых историй, отражающих алчность, «горы горя» и преступлений, что сопровождали в веках этот редкий минерал. С незапамятных времен люди знали и высоко ценили алмаз за игру цвета и блеск, за непревзойденную твердость и долговечность его кристаллов. Полагают, что впервые как украшение алмаз был использован в Индии — задолго до нашей эры. Еще за 5 веков до н. э. неизвестный мастер в Древней Греции вставил бронзовой статуэтке глаза-алмазы.

Древнегреческое название алмаза «адамас» означает «непреодолимый», «непобедимый» — уже тогда была известна его исключительная твердость. В мифах тех времен повествуется, что Геракл носил алмазный шлем, а Прометей был прикован алмазными цепями к скале. Впрочем, алмаз невозможно ковать: будучи хрупким, он рассыплется от удара молота.

В множестве исторических преданий и сказок подлинными свойствами алмаза причудливо переплетаются фантастическими. Римский естествоиспытатель Плиний Старший в начале I в. н. э. писал, что «величай-

шую цену между человеческими вещами, а не только между драгоценными камнями, имеет алмаз, который долгое время только царям, да и то весьма немногим, был известен». Наряду с подлинными фактами Плиний сообщает и небылицы. Алмаз якобы рождается только в золоте и вместе с золотом. Это же в XII в. утверждал итальянский математик Д. Кардано. Размягчить алмаз, по Плинию, можно, поместив в... горячую козлиную кровь.

Легенда о лечебном действии алмаза столетиями кочевала по страницам книг: «Алмаз уничтожает действие яда, рассеивает пустые бредни, освобождает от пустых страхов». Военачальники носили алмазы на груди как амулеты, приносящие удачу в ратном деле. До наших дней сохранилось поверье, что некоторые алмазы приносят несчастье своим владельцам. Алхимик Бонифас утверждал, что алмаз может сделать человека невидимым; для этого, по его словам, надо проглотить изрядную дозу толченого драгоценного камня...

В одной из сказок «Тысячи и одной ночи» повествуется, как Синдбад-мореход был перенесен исполинской птицей Рух в ущелье между высокими отвесными скалами. Оно было богато алмазами, но путь к ним преграждали змеи, которыми кишело ущелье. Чтобы добыть драгоценные камни, торговцы алмазами бросали в ущелье куски сырого мяса. Орлы и ястребы уносили в свои гнезда мясо с прилипшими алмазами, и тут-то они попадали в руки предприимчивых купцов.

В этой сказке слышатся отголоски фактов. Действительно, алмаз прилипает к животному жиру: на этом основан один из промышленных способов отделения его от пустой породы. Птицы охотно клюют алмазы (их, видимо, привлекает блеск). Случались находки алмазов

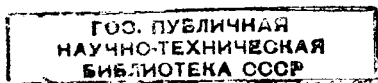
в зобах голубей, застреленных у алмазных копей, в Южной Африке: как-то у одного голубя нашли много алмазиков общим весом более 5 каратов (1 карат равен 0,2 г). В прошлом столетии на Урале был обнаружен алмаз в помете курицы.

Твердость алмаза по шкале Мооса равна 10, абсолютная же твердость составляет в среднем 2500 кг/мм^2 . Если же испытывать кристалл методом вдавливания, то его твердость достигает 6500 кг/мм^2 . Хрупкость алмаза обусловлена совершенной спайностью: он способен легко раскалываться по плоскости, параллельной грани октаэдра. Эта особенность используется при ювелирной обработке камня и его измельчении в порошок.

Алмаз и графит — братья-близнецы. Это полиморфные разновидности одного и того же элемента — углерода. При одном и том же химическом составе атомы в них различно и на разных расстояниях расположены относительно друг друга; различны также характер и величина сил, удерживающих атомы в определенном порядке в пространстве. Выражаясь языком физиков и химиков, алмаз и графит имеют различные кристаллические структуры (часто говорят: кристаллические решетки). В рентгеновых лучах можно установить различие структур: проходя через кристаллы, лучи по-разному отклоняются в зависимости от того, как эти кристаллы построены.

В кристаллах алмаза все соседние углеродные атомы расположены на одинаковом расстоянии один от другого. Это расстояние равно $1,54 \text{ \AA}^1$. Каждый атом находится в центре правильного четырехгранника (тетраэдра), по четырем вершинам которого расположены

¹ \AA — ангстрем $= 10^{-8} \text{ см} = 0,1 \text{ м.мк.}$



3295 $\frac{10}{68}$

другие атомы так, что каждый из них окружен четырьмя себе подобными (рис. 2). Связь между атомами углерода здесь ковалентная. Это значит, что каждый атом имеет общие электроны с четырьмя соседними. Такая связь создает весьма плотное электронное «облако», тесно стягивающее атомы, и в этом, по современным взглядам, главная причина высокой твердости алмаза.

Иначе построены кристаллы графита. Здесь атомы углерода расположены по углам правильных шестиугольников, находящихся в параллельных плоскостях. Эти плоскости сдвинуты относительно соседних, а наименьшее расстояние между ними в 2,4 раза больше, чем расстояние между соседними атомами в шестиугольнике, а именно каждый атом углерода в графите удален от трех своих соседей на $1,42 \text{ \AA}$, а от четвертого — на $3,40 \text{ \AA}$.

Любой величины кристалл алмаза являет собой как бы одно гигантское трехмерное сооружение. Графит составлен также из больших, но двухмерных образований, которые расположены послойно и непрочно сое-

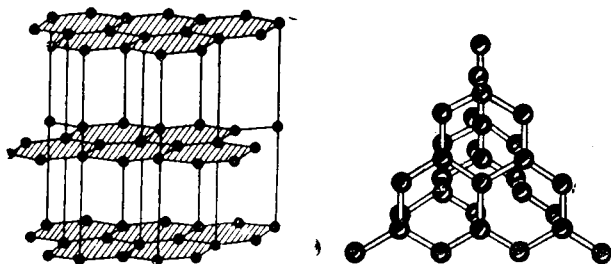


Рис. 2. Структура графита (слева) и алмаза (справа).

динены между собой. Связь между слоями осуществляется легкоподвижными электронами, что отчасти сближает графит с металлами.

Алмаз очень тверд: он в 150 раз тверже корунда и почти в 1000 раз тверже кварца, а графит настолько мягок, что оставляет след даже на бумаге. Алмаз прозрачен и плохо проводит электричество, а графит непрозрачен, имеет металлический блеск и превосходно проводит электричество. Плотность алмаза 3,50—3,52, а графита 2,21—2,26.

Остановимся на некоторых характеристиках и свойствах алмаза. По кристаллографическому виду симметрии он относится к кубической системе (сингонии). (На рисунке 1 показаны системы минералов.) Оптически он, как правило, изотропен: свет в его кристалле распространяется одинаково во всех направлениях. Разнообразны его кристаллы по внешнему облику. Чаще всего они имеют форму октаэдра, менее обычен вид ромбодекаэдра, еще реже встречается форма куба или тетраэдра. Ниже мы увидим, что некоторые свойства алмаза меняются в зависимости от формы его кристалла. Встречается и такая игра природы: один кристалл алмаза включен в другой; при этом бывает, что внутренний алмаз обладает иной формой и окраской, чем включающий его кристалл.

Алмаз не намагничивается и не обладает магнитными свойствами, он не смачивается водой и очень хорошо проводит тепло. Даже в крепких кислотах и щелочах он нерастворим, но если опустить кристаллик в горячую расплавленную смесь соды и селитры, то он медленно начнет растворяться.

При 850°С, а в струе кислорода уже при 720°С, алмаз воспламеняется и сгорает, образуя углекислый

газ. Измельченный в тонкий порошок алмаз постепенно растворяется в смеси серной кислоты с двуххромовокислым калием, образуя с кислородом углекислый газ. Это так называемое «мокрое» сжигание алмаза.

В любом самом чистом и прозрачном алмазном кристалле имеются небольшие включения посторонних минералов, преимущественно силикатных. Поэтому после сгорания остается зола, состоящая из окислов кремния, магния, железа и др. Содержание зольного остатка обычно составляет сотые или десятые доли процента.

Алмаз в бескислородной среде постепенно превращается в графит в интервале $1000\text{—}1500^{\circ}\text{C}$, не успевая расплавиться. По этой причине точка плавления алмаза неизвестна. Очевидно, чтобы ее установить, надо прежде найти способ задержать полиморфное превращение алмаза.

Знаменитый алмазный блеск есть следствие отражения значительной части света, падающего на алмаз. Существует определенная численная зависимость между отражательной способностью минерала и его показателем преломления; у минералов с сильным блеском велик и показатель преломления. Величина его для разных сортов алмаза равна $2,40\text{—}2,48$.

Интенсивная игра цветов на гранях алмаза обусловлена его большим светорассеянием, которое также связано с высоким показателем преломления. Белый свет, упавший на грани и преломленный в кристалле, расходится в виде широких радужных вееров из лучей разных длин волн.

Не все грани алмаза одинаково тверды, оттого так важно правильно «поставить» кристалл для работы. Причина в том, что расстояния между соседними атомами углерода на гранях несколько меняются в зави-

симости от их кристаллографического направления. Минералоги и гранильщики определяют относительную твердость граней, просматривая кристалл в микроскоп. Наименее тверды и, стало быть, легче всех шлифуются грани куба; труднее шлифуются грани ромбододекаэдра и еще труднее грани октаэдра. Но и наименьшая твердость алмаза больше твердости любого другого природного вещества.

В разных местах добычи алмазов, да и в пределах одного и того же месторождения, алмазы могут иметь разнообразную окраску. Встречаются экземпляры бесцветные, белые, голубые, зеленые, желтоватые, коричневые, красноватые разных оттенков, темно-серые, вплоть до черных. У иных кристаллов окраска неравномерна.

Что придает окраску алмазам, минералам вообще?

В одних случаях окраска обусловлена самой природой элемента, в других она вызвана присутствием в кристалле окрашивающих примесей. Так, вкрапленные тонкие частицы графита делают алмаз серым, а в желтых кристаллах обнаруживают повышенные количества железа или титана.

Недавно выявилась еще одна причина. Оказалось, что окрашивание может появиться при воздействии на минералы некоторых атомных ядер и элементарных ядерных частиц. Алмазы, пролежавшие по соседству с радиоактивными элементами, быть может, на протяжении целых геологических эпох, подвергались длительному облучению, что явилось одной из причин их окрашенности. В этом убеждают факты. Так, если алмаз пролежит несколько дней в ядерном реакторе или рядом с солью радия, он приобретает постоянную зеленоватую окраску. Это явный результат обстрела атомов

углерода в алмазе α -частицами, нейтронами, тяжелыми ядерными частицами вообще. Если же алмаз облучить β -частицами, то он окрасится в голубые тона.

Алмазы способны светиться под влиянием некоторых видов облучения, оставаясь холодными. Холодное свечение — люминесценция — характерно для ряда минералов и в отдельных случаях возникает в результате нагревания, разламывания и других воздействий. Отдельные вспышки холодного света коротки, они длятся тысячные и еще меньшие доли секунды, но они, как и вспышки обычного (температурного) свечения, сливаются в непрерывный для нашего глаза поток.

В снопе рентгеновских лучей алмаз сияет холодным голубым или желтым светом. В ультрафиолетовых лучах разные сорта алмаза люминесцируют зеленовато-желтым, слабо-желтым или красным светом; иные же вовсе не дают люминесценции в коротковолновых лучах. Любопытно, что именно эти виды алмаза имеют наибольшую абразивную способность. Если облучить некоторые алмазы γ -лучами высоких энергий, то в них возбуждается электрический ток.

Люминесцентный анализ используется при поисках и промышленной добыче алмазов; своим сиянием кристаллы как бы говорят человеку: вот я, возьми меня! Но чтобы облучить алмазы, требуются громоздкие рентгеновские аппараты, питаемые от электросети. Сейчас им взамен входят в практику удобные переносные приборы, снаряженные долгоживущим радиоизотопом туллия ^{170}Th . Этот искусственный изотоп постоянно испускает «мягкие» γ -лучи, которые по своему энергетическому спектру почти аналогичны рентгеновым лучам. Тут нет надобности в электропитании, что важно для полевых работ. Весь прибор состоит из снабженного

окошком со шторкой свинцового контейнера, внутри которого находятся доли грамма туллия-170.

Добыча алмазов на приисках складывается из нескольких этапов. Добытая и, если требуется, дробленая алмазоносная порода промывается водой на ситах с тем, чтобы удалить растворимые частицы, ил и глину, а также крупную гальку с обломками пород. Промытый осадок делят по крупности на ряд классов. На специальных промывочных машинах выделяют в каждом классе тяжелую фракцию с удельным весом выше 3. В ней в рентгеновых лучах видны даже крохотные алмазики. В некоторых странах по-прежнему отделяют алмазы на специальных столах, смазанных жировыми составами; в отличие от пустой породы алмазы прилипают к жирам.

АЛМАЗЫ В ЗЕМНОЙ КОРЕ

Алмазы на нашей планете находят редко, в немногих местах и, как правило, в виде мелких кристаллов. Обычно вес кристаллов колеблется в пределах от 0,05 карата (Гана) до 0,96 карата (Юго-Западная Африка). О том, как мало и с каким трудом даются алмазы в руки человека, можно судить хотя бы по тому, что за всю историю добычи алмаза его извлечено из недр менее 150 *т*, хотя в мировой алмазодобывающей промышленности сейчас работает почти миллион человек.

В Европе (исключая Урал), в Северной Америке и многих странах других континентов нет промышленных разработок алмаза, хотя немало есть таких мест, где периодически находят отдельные камешки.

Наиболее древними были алмазные россыпные прииски в Индии. Спустя много веков приступили к разработке алмазных россыпей на острове Борнео, в Бра-

зилни, Азии и Америке. Жители Бразилии долгое время пользовались алмазами как камешками для забавы.

В 1867 г. был найден первый алмаз в Южной Африке. Здесь вскоре обнаружили крупные месторождения, сохранявшие первенство в мировой добыче вплоть до 30-х годов текущего столетия. Там же, близ города Кимберлей, впервые было открыто коренное (материнское) месторождение алмазов. Такие месторождения имеют вид больших (диаметром в несколько десятков или сотен метров) и далеко вглубь уходящих столбчатых тел, часто именуемых «трубками». В них обломки различных пород сцементированы ультраосновной, т. е. содержащей мало кремнезема, породой. Назвали ее кимберлитом; цвет ее серо-голубой, а в верхнем слое, ближе к почве, в результате выветривания — желтый.

Первый африканский алмаз нашел ребенок, игравший камешками на берегу реки Ваал. Край быстро охватила алмазная лихорадка, принеся кучке предприимчивых дельцов обогащение, а многим тысячам людей, в особенности из коренного населения, гибель.

Первые 20 лет нашего века ознаменовались открытием крупных месторождений в странах Центральной, Западной и Юго-Западной Африки. Начиная с кануна второй мировой войны сюда переместился центр добычи алмазов, что связано с сильно расширившейся потребностью техники в относительно дешевых мелких кристаллах, которыми богаты эти страны. На Африку теперь приходится более 95% мировой добычи алмазов. В 1958 г. во всем мире (без СССР) было получено около 28 млн. каратов. Из них на долю Конго пришлось более 16,5 млн., Республики Гана — 3,2 млн., Южно-Африканской Республики — 2,7 млн., а других стран Африки — 5 млн. каратов.

На территории Советского Союза был известен лишь один, притом скудный алмазоносный район на Урале. Первые два кристаллика алмаза были найдены в 1829 г. 14-летним крепостным Павлом Поповым в поселке Промыслы Чусовского района во время работы на золотом прииске. В награду хозяин дал мальчику вольную, но родители, братья и сестры его остались крепостными.

Долгое время в СССР искали крупные месторождения алмазов, и в течение 50-х годов в Сибири был открыт обширнейший алмазоносный район, ставший в один ряд с самыми крупными месторождениями мира. Если прежние месторождения открывались случайно, то иначе раскрыли свою тайну якутские алмазы. Их залегание под просторами сибирской тайги предсказали советские геологи А. П. Буров, В. С. Соболев, В. С. Трофимов и другие. Они обратили внимание на то, что громадный район между реками Леной и Енисеем (так называемая Сибирская платформа) по геологическому строению удивительно схож с Южно-Африканской платформой. Отсюда следовало предположение, что некогда, миллионы веков назад, и здесь существовали условия для образования алмазов в земных недрах.

Как только отгремела война, стали разворачиваться поиски, и они подтвердили прогноз ученых. Первые алмазы были найдены в 1948—1949 гг. по берегам рек Вилюя и Нижней Тунгуски, а в 1954 г. было открыто первое коренное месторождение «Зарница». Оно оказалось, как и в Южной Африке, кимберлитовым.

Советские ученые отметили, что кимберлитам сопутствует ряд минералов, в их числе пироп — ярко окрашенный магнезиальный гранат. Вынесенный ветрами и водами из кимберлитовых труб и осевший в руслах текущих и пересохших ручьев, кроваво-красный пироп

сигнализирует, что где-то поблизости,— тем ближе, чем больше его встречается,— таится «голубая земля» — кимберлит. Это и помогло геологу Л. Попугаевой открыть «Зарницу». Позднее советские ученые разработали еще более эффективные методы поисков алмазных месторождений.

В течение четырех лет в западной Якутии было открыто без малого сто кимберлитовых труб, в большинстве своем алмазонасных. Иной раз они разбросаны друг от друга на сотни километров. Быстрыми темпами осваивается огромный, прежде безлюдный край, где хозяйничали медведь да рысь.

Недавно открыты россыпи высококачественных алмазов в русле реки Вишеры на Урале.

Теперь коренные промышленные месторождения алмазов известны всего в трех местах земного шара: в Африке, в Индии и, недавно открытые, в Якутской АССР.

Наиболее богатые россыпи — продукты разрушения алмазонасных кимберлитов — образуются в речных долинах, реже на морских побережьях. В таких местах добывают главную массу алмазов, так как добыча в коренных месторождениях обходится значительно дороже. Ведь кимберлитовую породу приходится вначале вынимать из глубины, иной раз и дробить, а уж затем направлять на промывку.

Алмаз не только редкий, но и рассеянный минерал. В разрабатываемых россыпных месторождениях его содержание колеблется от 1 карата на несколько десятков кубических метров до 1 карата на кубический метр. Очень редки богатые участки — с содержанием в десятки, а то и сотни каратов на кубический метр. В промышленных коренных месторождениях один карат при-

ходится на 2—3 куб. м породы. Словом, приходится вынимать породы в среднем в 50 миллионов раз больше веса добываемого алмаза.

Находка крупного — порядка 100 каратов и больше — алмаза высокого качества представляет большое событие в алмазной промышленности. Оно случается далеко не всякий год, а то и не каждое десятилетие. Сообщение о нем облетает мировую прессу. Такому камню присваивают собственное имя, на него заводится личная книга, в которой ведется запись всех сведений о камне, его ювелирной обработке, его странствиях и владельцах. К примеру, несколько лет назад весь мир облетела весть, что в Танганьике найден великолепный алмаз необычной розовой окраски весом 54,5 карата; ему присвоено имя «Пинк». Самый крупный из пока что найденных в Якутии алмазов «Октябрьский» весит 70 каратов. Чистой воды якутскому алмазу в 51,5 карата дали имя Валентины Терешковой. Величайший из известных алмазов «Куллинан» был добыт в 1905 г. в Южной Африке. Первоначально — до того, как его разрезали на 105 кусков, — он весил 3106 каратов (621 г) и был оценен в 9 миллионов фунтов стерлингов. Его размеры были $10 \times 5 \times 6$ см.

Кроме ювелирных алмазов, различают еще борт, баллас и карбонадо.

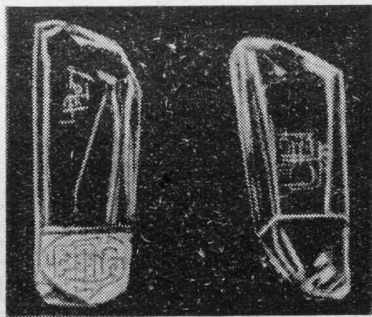


Рис. 3. Алмаз «Шах», присланный в качестве выкупа за убийство А. С. Грибоедова.

Кристаллы борта темноокрашенные и малопрозрачные. Часто имеют посторонние включения и механические повреждения. Баласс — шаровидной формы агрегат из кристаллов. Он окрашен в светлые тона, его наружная оболочка мелкозерниста и более тверда, чем ядро. Карбонадо — тонкозернистые агрегаты, обычно темно-серой или черной окраски; он очень тверд и легко раскалывается при ударе, давая раковистый излом. Его добывают главным образом в Бразилии. В технике мелкие и низкосортные алмазы называют «конго», их используют в качестве абразивного сырья.

Знание условий возникновения алмазов в природе имеет большое практическое значение, так как облегчает поиски природных месторождений и может способствовать искусственному получению алмазов. Исследование условий нахождения алмазов в породах привело геохимиков к выводу, что алмазы выкристаллизовывались на больших глубинах в жидкой магме еще до ее извержения. Образование алмазов протекало под большим давлением и при высоких температурах. В результате поднятия магмы алмазы вместе с ней были вынесены близко к поверхности земли.

Другие исследователи предполагают, что алмазы появились в магме в результате мощных взрывов. Отчасти этот взгляд получил опытное подтверждение. Американские физики поместили графит в резервуар с водой и произвели над ним взрыв. От действия ударной волны графит сжался давлением в сотни тысяч атмосфер и образовались кристаллики алмаза.

Отсюда понятно, отчего месторождения алмазов так относительно малы и редки и почему коренные месторождения имеют вид глубоких столбов, длина которых до сих пор не изведена. Эти «трубки взрыва» представ-

ляют собой как бы жерла вулканов. Не каждое такое тело являлось кимберлитовым, и не все кимберлиты алмазоносны: для возникновения алмазов требовались какие-то особые условия. Порожденные геологическими процессами, трубки существовали долгие тысячелетия, но не бесконечно. Сказалось действие солнца, ветра, вод, которые постепенно разрушали близкую к поверхности часть трубок. Так образовались россыпи вокруг трубок, которые со временем размывались, и вода далеко уносила алмазы. Тяжелые, они оседали в низинах и в руслах рек, где не было сильного течения вод, образуя россыпные месторождения.

ЦАРЬ-РАБОТНИК

Веками алмаз служил почти исключительно предмет роскоши, олицетворяя блеск и могущество владевшей им знати. Алмазами украшали храмы и царские чертоги, одежду, оружие, предметы утвари. Чтобы усилить красоту, световую и цветовую игру камней, их стали с конца XIV в. ювелирно обрабатывать.

Бриллианты — это определенным образом ограненные и отшлифованные алмазы ювелирного качества. Чаще всего бриллиантам придают вид двух усеченных пирамид, сложенных основаниями. Их вставляют в художественно выполненную оправу из золота, платины, серебра. Для изготовления бриллиантов берут лучшие алмазы — прозрачные, равномерно и не густо окрашенные, без трещин и включений. Особенно ценятся совершенно прозрачные, а также светло-голубые и зеленые алмазы.

В основу ювелирной обработки легло наблюдение, что если алмаз тереть алмазным порошком, то он поли-

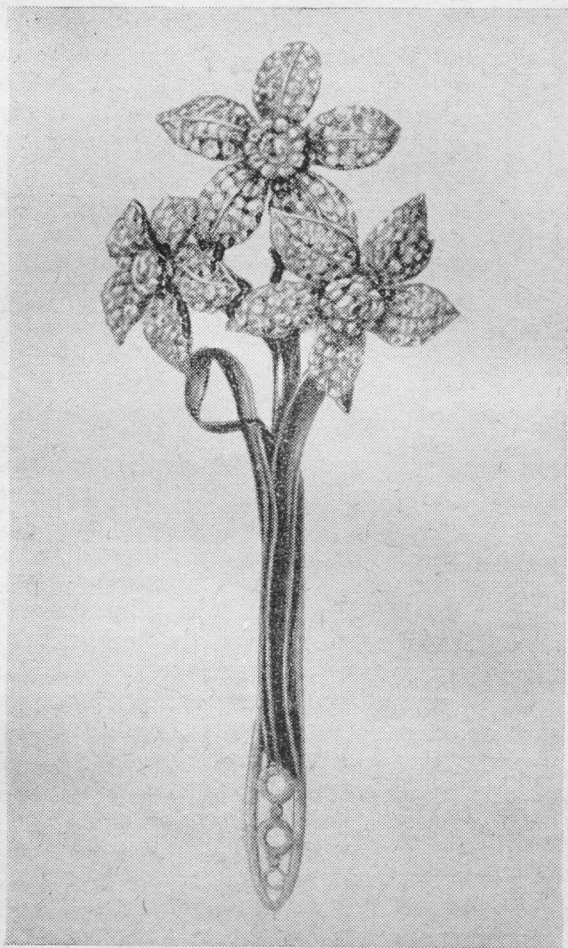


Рис. 4. Бриллиантовый букет нарциссов.
Работа середины XVIII в.

руется. Вначале шлифовали естественные грани, затем стали придавать камням также искусственные формы. Ныне обработка алмазов в большой мере механизирована, мускульный труд заменен работой электромоторов, однако и теперь от ювелира-огранщика требуется немалое искусство, осмотрительность, чувство меры и пропорций.

В старинных книгах повествуется о замечательных мастерах, умевших обработкой камня выявлять и подчеркивать благородные качества и оставлять в тени его пороки. Но случались у них и неудачи. Так, неудачной обработкой был испорчен величайший алмаз «Великий Могол», позднее бесследно исчезнувший. Владевший им шах Есган выписал из Венеции знаменитого ювелира Гортензия Боргиса, чтобы тот огранил алмаз. Не сумев выполнить задуманную работу, Боргис искромсал камень. Разгневанный шах оштрафовал его на громадную сумму, в уплату которой ушло все личное имущество Боргиса.

Вплоть до XX века техническое применение алмаза ограничивалось резкой стекла, распиловкой твердейших видов камня и нанесением различных узоров на художественные изделия. В наше время примерно 85% всех добываемых алмазов приходится на технические камни: в технике ценится их твердость в сочетании с химической инертностью и устойчивостью к довольно высоким температурам. Алмаз можно затачивать в тончайшее, глазом невидимое острие; оно в тысячи раз тоньше острия булавки. Алмазами усаживают буровые коронки и долота, чтобы бурить скважины в твердых породах. Алмазные буровые коронки по сравнению с другими увеличивают скорость проходки скважин в 2—3 раза и вдвое сокращают стоимость буровых работ.

Алмазами режут, сверлят, шлифуют металлы, стекла, твердые камни, полупроводники. Особенно необходимы они в точном машиностроении, в авиационной, автомобильной, электротехнической и оптической отраслях промышленности.

Из мелких кристаллов изготавливают алмазную пудру. Она в смеси со связующими составами наносится на рабочие поверхности кругов, дисков и пил, что придает им алмазную твердость. Шлифовальные круги используются для точной шлифовки цилиндрических и иных поверхностей, для обточки линз. Заточка на алмазном круге во много раз повышает стойкость металлического резца и фрезы. При этом сохраняется точно заданная линия рабочей части инструмента, его «геометрия». Алмазный порошок — наилучший абразив. Он применяется там, где требуется особая чистота обработки и высокая точность доводки (вплоть до 2 ммк).

Верх совершенства режущей техники — это резец из алмазного кристалла. Он позволяет получать однородную, гладкую и ровную поверхность, не требующую дальнейшей полировки. Его устойчивость к износу непревзойденна: если стальной резец может пройти 240 км поверхности обрабатываемого материала, резец из твердого сплава — 1650, то алмазный резец проходит 6 тыс. км. При обработке твердой стали резец из сверхтвердого сплава затупится через 2 часа, а алмазный резец выдерживает 8700 часов работы.

Применяются алмазные резцы и при обработке пластмасс, в высокой вязкости которых — причина быстрого износа самых лучших твердосплавных инструментов. При токарной обработке пластмасс алмазный резец до новой переточки обтачивает в 900 раз больше изделий, чем резец из сверхтвердого карбида вольфрама.

В среднем резка, полировка и расточка отверстий алмазами ускоряет работу в 6—12 раз. Эффективность алмазных резцов настолько высока, что затраты на них окупаются в течение одного-двух дней, нередко нескольких часов работы.

С помощью специально заостренных алмазов правят и обрабатывают шлифовальные круги, а также инструменты из твердых сплавов.

Алмазные штампы незаменимы в волочильных досках, где изготавливаются особо тонкие (до микрона) проволоки из сталей, меди, твердых металлов и сплавов, например вольфрамовые нити для электрических ламп. Из узких отверстий алмазных волочильных устройств — фильер — выходит идеально гладкая проволока, диаметр которой точно отвечает заданному. Даже если пропустить через алмазный кристалл с отверстием 0,3 мм 13 т проволоки, оно не расширится. Такое же отверстие, просверленное в пластинке из сверхтвердого сплава, способно пропустить без уширения только 60 кг проволоки. Сквозь алмазные фильеры протягиваются нити парашютной ткани; нити здесь получаются особенно ровные и гладкие, без ворсинок. Алмазные фильеры в 200—250 раз более стойки к износу, чем твердосплавные.

Как сверлятся и полируются узкие, ровные и точные по размерам отверстия в таком твердом материале, как алмаз? Для этого пользуются алмазным порошком, смешанным с нефтяными остатками. Получившаяся вязкая масса обволакивает наподобие подвижной рубашки стальную иглу, помогая ей методически долбить и вгрызаться в кристалл. Когда алмаз просверлен на три четверти своей толщины, сверление начинают с противоположной стороны. Эти тонкие операции производятся

на специальных машинах, снабженных оптическими приборами для центровки сверления алмаза с двух сторон. Начинают входить в практику резка и сверление алмаза токами высокой частоты и ультразвуком. Пока еще эти методы малопроизводительны, но отверстия они вырезают любого профиля.

Чтобы сэкономить алмазы, их нередко используют не в чистом виде, а в составах, получаемых спеканием алмазного порошка со связкой. Связка представляет собой сплав из карбида вольфрама с никелем или другим металлом. Материал связки подбирается с таким расчетом, чтобы он не изнашивался раньше алмазных частиц и чтобы его коэффициент теплового расширения был почти такой же, как у алмаза.

Алмазометаллическими сплавами армируют (т. е. усиливают) буровые коронки, шлифовальные круги. Из них изготовляют «карандаши» — цилиндрические изделия, в которых в определенном порядке размещены в связке алмазные кристаллики. С их помощью затачивают резцы.

Всюду, где изготавливаются прецизионные (высокой точности) станки, машины и приборы, алмазная техника позволяет ускорить производственные процессы и открывает большие перспективы в создании поточных автоматических линий в массовом машиностроении. Поскольку стойкость алмазных инструментов в сотни раз превышает стойкость лучших твердосплавных, то алмазная техника обеспечивает автоматическим линиям надежную, бесперебойную работу. Используются алмазы и в строительстве (высокопроизводительные алмазные пилы для резки мрамора и гранита).

В последнее время некоторые виды алмаза применяют в качестве счетчиков элементарных частиц.

В технике находит применение любой алмаз, непригодный для ювелирной обработки.

Технические алмазы, как и ювелирные сорта, нуждаются в огранке. При обработке учитывается неодинаковая твердость граней, расположение трещин и включений. Правильно обработанные алмазы служат дольше, дают большую производительность и лучшее качество работы в сравнении с необработанными. Огранка алмазов — дело увлекательное и точное, требующее от работника большого умения и познаний в области механики, кристаллографии и минералогии. В Советском Союзе на основе якутских и искусственных алмазов развивается алмазообрабатывающая промышленность.

ИСКУССТВЕННЫЙ АЛМАЗ

В течение многих веков алхимики Европы и Азии упорно искали способы получения искусственного золота и «эликсира жизни». Были среди алхимиков и такие, что мечтали об искусственном алмазе. Некоторые пытались сплавить алмазную мелочь, чтобы получить сказочно крупные дорогие алмазы.

Один немецкий князь в XVIII в., доверившись совету бродячего алхимика, поместил свои фамильные бриллианты в большой железный сосуд, накрыл его и накаливал на горне несколько дней, надеясь таким способом получить огромный алмаз. Когда остывший сосуд был открыт, в нем камней не оказалось. Ошеломленному князю было невдомек, что бриллианты просто-напросто сгорели.

Научно обоснованные попытки получить алмазы искусственным путем относятся к прошлому столетию.

Исследователи шли в основном двумя путями. Одни рассуждали так: если можно превратить алмаз в графит,— а это легко осуществить, нагревая алмаз без доступа воздуха при температуре выше 1000°C ,— то возможна и обратная задача: превращение графита в алмаз. Этот способ опробовали русский ученый В. Н. Каразин в 1823 г. и французы Каньяр-Латур и Ганналь в 1828 г., но без успеха.

Другие пытались выкристаллизовать алмазы при различных реакциях органических соединений, проводимых в особых условиях.

В 1893 г. вызвали сенсацию опыты Муассана. В то время в некоторых железных метеоритах обнаружили кристаллики алмаза. Теперь считают, что они образовались из графита от воздействия ударных волн при столкновении раскаленных метеоритов с Землей. Но знаменитый французский химик предположил, что алмазы образовались под действием давления, развивавшегося в тот момент, когда содержащее углерод расплавленное железо отвердело на космическом холоде. Расплавленное в электродуговой печи при $2000\text{—}3000^{\circ}\text{C}$ железо Муассан насыщал сахарным углем, а образовавшийся чугун быстро охлаждал, погружая в ледяную воду. При застывании отливки возникало большое давление, которое разрывало ее: прочность чугуна на разрыв мала. Опустив остывший чугун в соляную кислоту, ученый обнаружил мельчайшие кристаллы, которые не растворялись в кислоте, были очень тверды и, сгорая, превращались в углекислый газ. Кристаллики с такими же свойствами в том же году получил независимо от Муассана петербургский минералог К. Д. Хрущев. Он выделил их из насыщенного графитом расплавленного серебра. Свойства образовавшихся кристаллов дали

основание авторам считать, что они получили алмазы.

Вскоре, однако, возникли сомнения, что это действительно алмазы. В одних случаях обнаружилось, что получены карбиды — соединения углерода с другими элементами, в частности с кремнием. В других же случаях вопрос остался невыясненным; вероятно, исследователи получили корунд, образовавшийся из глиноземных примесей в материалах.

Любопытна история одного из самых старых опытов, с помощью которого были получены, по-видимому, настоящие алмазы (некоторые считают, что это была ловкая мистификация).

В 1880 г. Хэнней поместил в толстые железные трубы, наподобие орудийных стволов, смесь из керосина и костяного масла и добавил металлического лития. Трубы он заварил кузнечным способом и нагревал в печи в течение 14 часов. Большая часть труб разорвалась, а в удавшихся опытах получилась масса, в которой обнаруживались очень твердые кристаллики. Хэнней сообщил о своих опытах, но почти никем они не были приняты всерьез.

Разразившаяся вторая мировая война вновь усилила поиски ученых-«алмазотворцев», так как резко возросла потребность промышленности в алмазах. Стали проверять под лучами Рентгена полученные прежде кристаллы — увы, это были не алмазы! Но 11 из 12 кристалликов Хэннея, хранившихся в Лондонском музее, оказались настоящими алмазами. Однако то, что получилось у Хэннея, не удалось повторить современным исследователям, хотя уже появилась техника высоких давлений. Полагают, что Хэннею удалось воссоздать те необходимые физические условия, в которых углерод кристаллизуется в форме алмаза, случайно.

Стало ясно, что, прежде чем пускаться в дальнейшие экспериментальные поиски, необходимо основательно изучить проблему с теоретической стороны, и в поход за искусственным алмазом включились теоретики. Не на лабораторных установках, а расчетами и на диаграммах они определяли условия, необходимые для перестройки атомов углерода в устойчивую структуру алмаза. Большой вклад в это дело внес в 1939 г. советский физик О. М. Лейпунский. На основании опытных данных величин теплоемкостей он произвел расчеты, которые показали, что для перехода графита в алмаз необходимо не только высокое давление порядка $60\,000\text{ ат}$, но и высокая температура (не ниже 1700°C): с увеличением давления необходимо повышать и температуру. В этом направлении и стали работать. В результате выяснилось, что при достижении нужных давлений и температур графит переходит в алмаз очень медленно, поэтому требуется еще третий фактор: время. Много часов нужно поддерживать высокое давление и температуру, чтобы в значительных масштабах произошла перестройка атомов углерода в кристаллическую структуру алмаза.

Группе американских исследователей — Бэнди, Холлу, Стронгу и Венторфу — понадобилось более четырех лет на создание аппарата, в котором поддерживалась температура более 2000°C и возникало давление, превышающее $100\,000\text{ ат}$. Такой аппарат позволял с достаточной точностью измерять и регулировать температуру и давление. Эти ученые в 1954—1955 гг. синтезировали из углеродистого вещества (вероятно, из карбидов металлов) уже не крохотные крупинки, а кристаллы настоящего алмаза весом до $0,05\text{ г}$. Вес полученных кристаллов ограничивался в данном случае небольшими

размерами камеры с весьма массивными стенками.

Сейчас искусственные алмазы получают нагреванием графита электрическим током до 2500°C под давлением $100\,000\text{ ат}$. Графит сжимают мощными прессами-стержнями с квадратными концами, пустое пространство между которыми имеет форму куба (рис. 5).

Рост кристаллов при синтезировании происходит самопроизвольно. Нет надобности вносить алмазную крошку в качестве «затравочных» кристаллов. Однако установлено, что можно снизить температуру синтеза до $800\text{—}1200^{\circ}\text{C}$ и давление до $40\text{—}55\text{ тыс. ат}$ и ниже, если проводить процесс в присутствии металлических частиц, играющих роль катализатора и «затравки». С изменением температуры синтеза меняется кристаллическая форма и окраска алмаза. Алмаз, полученный при высокой температуре, почти бесцветный. По мере снижения температуры он становится желтым, затем темно-зеленым, наконец черным. Промышленное получение алмазов стало ныне реальностью. Мировая их выработка исчисляется миллионами каратов в год.

Синтетические алмазы теперь изготавливают в ряде стран, они обходятся дешевле натуральных. Ювелирами они пока что оцениваются невысоко, так как окрашены и не чистой воды, зато они имеют высокие технические качества. Однако не всюду они применимы: искусственные алмазы не выдерживают высоких давлений, так как

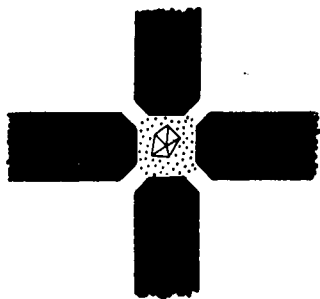


Рис. 5. Искусственное получение алмазов (схема).

их кристаллы обладают повышенной хрупкостью. Кристаллическое строение искусственных алмазов такое же, как у натуральных.

В Советском Союзе в 1961 г. началось промышленное производство искусственных алмазов на автоматически действующей установке по технологии, разработанной Украинским научно-исследовательским институтом сверхтвердых материалов и инструмента. Этому предшествовали лабораторные разработки метода в Академии наук СССР. В нашей стране разработано и внедрено в производство много инструментов и материалов на основе синтетического алмаза. Тут шлифовальные круги, карандаши для правки, «бархатные» напильники (надфили), пасты, притиры, порошки и т. д.

Мы верим, что настанет время, когда искусственные алмазы станут совсем дешевы и изготовлять их будут любых размеров, какие только понадобятся. Живописную картину будущего нарисовал академик А. Е. Ферсман в книге «Рассказы о самоцветах»: «В наших руках окажутся новые, еще почти неизведанные орудия труда. Вся буровая техника, уничтожающая расстояния и проникающая сквозь хребты и слои земные, получит алмаз в новых, ныне недостижимых формах и видах; вся техника резьбы, гравировки, обработки металла и дерева перейдет на алмазный резец...

Рисуется красивая картина будущего освещения городов, когда начнут светиться и фосфоресцировать в пустоте большие кристаллы алмаза, а микроскопическая техника и астрономия получают для своих оптических линз новый сказочный материал»¹.

¹ Ферсман А. Е., Рассказы о самоцветах, М., изд-во АН СССР, 1961, стр. 244—245.

БОРАЗОН

Соединенные Штаты Америки не имеют алмазных месторождений. Редкие кристаллы алмазов находят там попутно, при добыче других полезных ископаемых. Оттого в этой стране большое внимание уделяют получению искусственного алмаза, а кроме того, синтезу новых веществ, близких к алмазу по твердости и устойчивости. В этой области достигнуты значительные успехи: синтезированы сверхтвердые материалы, могущие конкурировать с алмазом.

Недавно в соревнование с алмазом вступил нитрид бора — соединение, имеющее химическую формулу BN. Собственно, этот белый порошок был давно знаком химикам, и до недавнего времени не требовалось доказательств, что по твердости он не идет ни в какое сравнение с алмазом. Этот очевидный факт вытекал из той кристаллической структуры нитрида бора, которая издавна была единственно известной. Экспериментально в 1957 г. установлено, что при давлении 60—70 тыс. ат и температуре 1400—1500°C кристаллическая структура нитрида бора претерпевает внезапную перестройку: атомы сближаются, прочность связей между ними увеличивается и твердость кристаллов сильно возрастает.

Выбор подходящего для опытов вещества пал на нитрид бора не случайно. Как правило, к группе нитридов относятся вещества твердые, ни в чем не растворимые и тугоплавкие. Главная же особенность нитрида бора, привлекающая к нему интерес исследователей, — близость к графиту по кристаллической структуре и мягкости. Его даже называют «белый графит».

На рисунке 6 видно, что нитрид бора построен из длинных плоских слоев, выложенных наподобие парке-

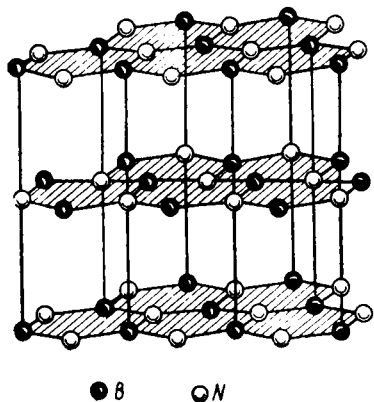


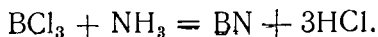
Рис. 6. Структура нитрида бора.

та из шестиугольников. В каждом таком кольце три вершины заняты атомами бора и три — атомами азота. Как и у графита, расстояние между соседними слоями здесь больше и характер связей иной, чем между соседними атомами в шестиугольниках. Имеется и различие в структурах обоих веществ: у графита, как вы помните, соседние слои смещены один относительно другого, а у нитрида бора «этажи» расположены точно один под другим. При этом

атомы бора и азота чередуются по вертикали, связывая структуру кристалла воедино.

Графитоподобное строение нитрида бора позволяло надеяться, что удастся найти условия, при которых его структура станет похожей на алмазную; полагали, что и по свойствам он приблизится к алмазу. Опыты подтвердили это.

Сам исходный продукт — обычный гексагональной формы нитрид бора — получают искусственно: в природе он не обнаружен. Один из способов синтеза основан на действии аммиака на хлористый бор. Полученный амин бора при нагревании распадается на нитрид бора и аммиак. Суммарно процесс выражается уравнением:



Американский химик Р. Венторф получил алмазоподобный нитрид бора в виде необычных для него кристаллов кубической системы, плотностью 3,56. Его называли «боразон».

Алмаз и боразон наносят друг другу царапины, значит, они приблизительно одинаково тверды. Боразон — хороший диэлектрик. Важное его достоинство то, что он выдерживает нагрев почти до 2000°C , тогда как алмаз загорается при 850°C . Это позволит использовать боразоновые инструменты и буровые коронки при более высоких скоростях, чем алмазные.

Однако боразон пока что не нашел широкого применения, так как его получают сложным путем и обходится он значительно дороже алмаза. Кроме того, пока что удалось получить лишь мелкие кристаллы боразона.

КАРБОРУНД

Карборунд — техническое название искусственного минерала карбида кремния SiC . В минералогии он называется муассанитом, но это мало кому известно за пределами узкого круга специалистов. Дело в том, что муассанит находят в земной коре исключительно редко, в виде разрозненных кристалликов. Если бы люди вынуждены были пользоваться только его природными ресурсами, не изготавливали бы его на заводах, то он был бы музейной редкостью и ценился дороже алмаза. Теперь же это широко применяемый искусственный абразив.

Исторически сложилось так, что в природе карбид кремния был открыт уже после того, как его получили в лабораториях, узнали его ценные свойства и наладили промышленное производство. Открыл его А. Муассан

в железном метеорите, упавшем в штате Аризона в США. Он имел вид мелких зеленых пластинок гексагональной формы. Тут же были найдены мельчайшие алмазы. Потом нашли муассанит в земной коре, опять же по соседству с алмазами, в составе кимберлита. Его бесцветные прозрачные зерна обнаружены и в якутском кимберлите. Очевидно, оба минерала — алмаз и муассанит — образовались при сходных условиях.

Подобное явление совместного нахождения минералов в природе называют парагенезисом. Оно живо интересует ученых: изучение парагенезиса позволяет ближе распознать способы и последовательность образования минералов, их связь между собой и окружающими породами.

Алмаз и карбид кремния имеют сходство по ряду свойств, значит, и по применению.

Карборунд — второе по твердости вещество в природе; он мягче алмаза всего в 2,5—3 раза. По шкале Мооса его твердость равна 9,6. Он также имеет алмазный блеск, превосходно проводит тепло и достаточно тяжел: удельный вес его 3,1.

В отличие от алмаза карборунд разлагается щелочами и довольно хорошо проводит электричество. Последним свойством он обязан присутствующим в нем примесям. Точка плавления его превышает 2500°C , но в восстановительной атмосфере выше 2350°C он разлагается, выделяя графит.

Среди материалов абразивной и огнеупорной техники карборунд занимает одно из первых мест благодаря сочетанию в нем высокой твердости, тугоплавкости и стойкости к резким колебаниям температуры. К тому же он достаточно устойчив к кислотам, а кислород воздуха не окисляет его даже при высоких темпе-

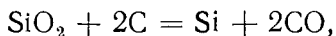
ратурах. Собственно, не сам карборунд устойчив к кислороду, а облегающая его зерна тонкая пленка двуокиси кремния, которая образуется в первые же минуты контакта минерала с горячим воздухом или кислотой. Прочный панцирь защищает зерна карборунда от дальнейшего химического разрушения. Но перед смесью плавиковой и азотной кислот карбид кремния беззащитен: плавиковая кислота разъедает пленку, остальное довершает азотная кислота.

Карборунд как абразив стоит на втором месте, вслед за корундом. Однако он обладает повышенной хрупкостью и используется для шлифовки либо хрупких материалов, как чугун, мрамор, фарфор, гранит, либо вязких сплавов цветных металлов, наподобие латуни, бронзы и т. д.

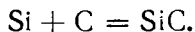
Широко используют карборунд и в производстве огнеупорных и кислотоупорных изделий для металлургии и химической промышленности. Карборундовый кирпич не боится температурных скачков, его не разъедают кислые шлаки и золы. Близки к составу карбида кремния и «силитовые» стержни — нагревательные элементы, используемые для лабораторных электрических печей. Они имеют два достоинства: выдерживают нагрев на воздухе до 1500°C и в них не возникает индукционный ток.

В последние годы обнаружилось, что карбид кремния высокой чистоты и определенных кристаллических структур является полупроводником. Полупроводниковые свойства он сохраняет и при 1000°C , в то время как такие известные полупроводники, как германий и кремний, теряют их при 300° и 150°C . В связи с этим возрос интерес к карбиду кремния, усиленно изучаются его свойства, способы синтеза крупных монокристаллов.

В промышленности карборунд получают нагреванием смеси кварцевого песка с коксом при температуре около 2000°C . Реакция протекает в две стадии. Сначала кремнезем восстанавливается углеродом до элементарного кремния:



а затем парообразный кремний реагирует с углеродом, образуя карбид:



В результате два твердых вещества переходят в третье, также твердое, минуя жидкое состояние. Жаростойкая смесь материалов — шихта — лишь слегка размягчается при 2000°C , оттого и процесс в печи ведут периодически, а не непрерывно.

Печь эта — электрическая, имеющая специальную конструкцию; ее поперечный разрез схематически показан на рисунке 7. Она состоит из напоминающей корыто подины (1) с разборными боковыми стенками (2), поддерживаемыми разборной же металлоконструкцией (3). С обоих концов (торцов) подина ограничивается массивными неразборными стенками, в которые вделаны ряды угольных электродов, подводящих ток. Подина, боковые и торцовые стенки изготавливаются из огнеупорного кирпича.

Через всю длину печи, от одного электрического полюса к другому, горизонтально выкладывается стержень из крупных кусков нефтяного кокса, который называется керном (8). Высокое электрическое сопротивление керна используется для превращения подаваемой электрической энергии в тепловую. В печь засыпается тщательно перемешанная шихта (4), и керн

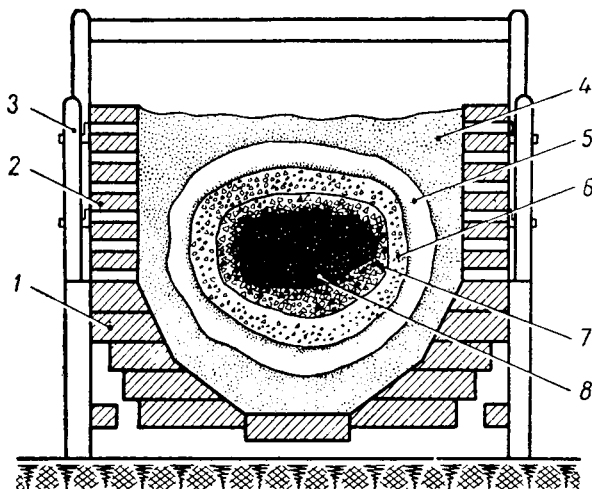


Рис. 7. Печь для плавки карборунда (карбида кремния):

1—подина; 2—разборные боковые стенки; 3—разборная металлоконструкция; 4—шихта; 5—промежуточный продукт; 6—мелкокристаллический карборунд; 7—крупнокристаллический карборунд (основной продукт); 8—кern.

оказывается внутри нее. В шихту добавляют также поваренную соль и древесные опилки для регулировки процесса и придания материалу пористости, что необходимо для удаления выделяющейся окиси углерода. Специальные каналы в подине помогают отводить газы.

Включается ток, и вслед за этим шихта медленно разогревается. Реакция начинается после того, как температура превысит 1600°C . Вначале образуются мелкие кристаллы карборунда кубической формы, а когда масса разогрета приблизительно до 1900°C , они пере-

ходят в гексагональную модификацию. Одновременно идет и рост кристаллов. Температура в керне достигает 2500—2550°С. Процесс длится 30—40 часов.

Затем боковые стенки печи разбирают, извлекают остывшую массу и сортируют ее — в ней не все равноценно. Масса походит на слоеный пирог, в котором один только слой в 30—40 см (7), близко примыкающий к жерну (между ними иногда пролегает графит), представляет собой почти стопроцентный карборунд. Остальные слои (5, 6) состоят из промежуточных продуктов, которые тем беднее карбидом кремния, чем дальше отстоят от керна. Самый наружный слой вовсе не содержит карбида кремния; это непрореагировавшая шихта, сыгравшая роль защитной оболочки: она хранила тепло и не пропускала воздух в раскаленные внутренние слои.

Потом карборунд размалывают, просеивают и очищают от примесей и тонкой пыли с помощью серной кислоты и воды. Остальные продукты снова возвращаются в печь.

Только совершенно чистый карбид кремния бесцветен. Технический же карборунд, содержащий примерно 97% SiC, окрашен в зеленый или черный цвет, в зависимости от состава примесей. Зеленый карборунд как абразив лучше черного.

Иначе получают чистый полупроводниковый карбид кремния. Его крупные монокристаллы выращивают из растворов углерода в расплавленном кремнии; процесс идет в специально обработанном графитовом тигле. Или же подвергают возгонке менее чистый карбид кремния в вакууме, т. е. карбид кремния испаряют, и пар, оседающий на холодной поверхности, переходит в твердое состояние, минуя жидкое.

КОРУНД И ТЕХНИКА

Давным-давно тамилы, жители южной Индии, называли корундом кроваво-красный камень, известный теперь под именем рубина. Но слово «корунд» не исчезло, им стали именовать все разновидности природной окиси алюминия Al_2O_3 , часто еще называемой глиноземом. Это один из самых твердых минералов: его твердость по шкале Мооса равна 9, плавится он при $2050^{\circ}C$. Тригональной системы кристаллы в подавляющей массе невзрачны: они малы, мутны или чуть-чуть прозрачны, имеют желтовато-серую окраску, зачастую с синеватым оттенком. Своей окраской корунд обязан примесям, так как чистый корунд совершенно белый. Очень редки в природе и с глубокой древности высоко ценятся прозрачные или просвечивающие кристаллы корунда: бесцветный камень называют лейкосапфиром, красный — рубином, синий — сапфиром, желтый — восточным топазом, зеленый — восточным изумрудом.

В небольших количествах корунд можно встретить среди основных (бедных кремнеземом) изверженных пород. Однако значительные его месторождения возникали по-другому. Их обнаруживают в контактовых залежах по соседству с изверженными породами. Корунд здесь возник в результате взаимодействия магматического расплава с осадочными породами — известняками или бокситами (гидраты глинозема в смеси с кремнеземом, окислами железа и др.).

Часто корунд находят в пегматитах.

Минерал устойчивый, корунд, подобно алмазу, встречается и в россыпях.

Всем приходилось видеть наждак, хотя бы на так называемой шкурке. Это — корунд серовато-черного цве-

та с примесью других минералов. Наждаком точат, чистят и шлифуют изделия из металла, стекла, камня. Из него изготавливают жернова для размола зерна и абразивные круги, бруски, диски. Приклеиванием зерен к бумаге или полотну получают наждачную шкурку, а в полировальных пастах мелкие зерна смешаны с жировыми и другими веществами.

Природный наждак неоднороден, корунда содержится в нем не более одной трети по весу, зерна его слишком мелкие; все это снижает его абразивные свойства. Не удивительно, что искусственный корунд, известный под названием электрокорунда или алунда, почти полностью его вытеснил.

В промышленности электрокорунд получают так. В дуговую электрическую печь загружают смесь из боксита, каменного угля и железных опилок. Шихту плавят при температуре $1600\text{--}1700^{\circ}\text{C}$, и углерод отнимает кислород у окислов железа и кремнезема. Глинозем при этом выделяется в более или менее чистом виде. Восстановленные кремний и железо тут же сплавляются в ценный побочный продукт — ферросилиций, а корунд отслаивается в виде непрореагировавшего шлака (в данном случае шлак является главным продуктом плавки). На случай нехватки примеси железа в боксите для образования ферросилиция добавляют железные опилки.

Чтобы кристаллы электрокорунда были как можно крупнее, расплавленную массу охлаждают постепенно, в течение многих часов. Застывшую глыбу поднимают из печи, разбивают на крупные куски, деля на корунд и ферросилиций. Далее электрокорунд дробят, полученные зерна обогащают (очищают от примесей) и сортируют по размерам.

Используя боксит разного качества, на заводах получают несколько сортов электрокорунда. Лучшим является белый корунд, содержащий 98—99,5% глинозема. Даже низший, черного цвета сорт искусственного наждака лучше природного, так как содержит 75—85% глинозема.

В зернах электрокорунда сочетаются твердость с вязкостью (малой хрупкостью), что позволяет шлифовать ими изделия из высокопрочных сталей. Из электрокорунда отливают или спекают сверхогнеупорные кирпичи для внутренней обкладки сталеплавильных электрических печей, а также печей, где плавят стекло и обжигают цементный клинкер¹. Из белого электрокорунда изготовляют изоляторы запальных свечей для двигателей внутреннего сгорания, радиотехнические детали, лабораторные тигли и т. д. Корундовые изделия отличаются устойчивостью к кислотам и жидким шлакам.

В последние годы все большее место в режущей технике завоевывают скоростные резцы из так называемых минералокерамических сплавов на основе корунда. Высокую твердость показали резцы из сплава «микролит», созданного советским ученым И. И. Китайгородским. Само название говорит о строении материала: он состоит из склеенных между собой очень маленьких кристалликов белого корунда. Как видно на рисунке 8, величина кристаллика в микролите не превышает 3 мк, а толщина пленки из стеклоцемента, склеивающего частицы корунда, измеряется миллимикронами. Не уступая в твердости корунду, микролит может резать с непревзойденной быстротой — до 3,5 км поверхности детали

¹ Клинк е р (цементный) — продукт спекания смеси известняка и глины.

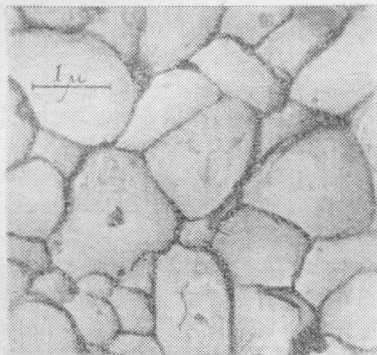


Рис. 8. Строение микролита.
(Увеличено в электронном микроскопе в 1500 раз.)

может обработать резец за минуту. Это возможно благодаря высокой теплоустойчивости: он выдерживает нагрев до $1100\text{—}1200^{\circ}\text{C}$ —на 200° больше, чем «победит» и другие карбидные сплавы. Под скоростным резцом температура повышается настолько, что металл становится податливым, как масло, что облегчает работу керамического резца.

Керамические резцы имеют вид пластинок и брусочков, с одной стороны срезанных под углом. Изготавливают их из тончайшей корундовой пудры с небольшой добавкой связующих веществ. Под большим давлением смесь сжимают в прессформах и затем спекают при температуре свыше 1900°C .

Однако микролит еще далек от совершенства, он применяется ограниченно из-за малой механической прочности. Его используют для получистовой и чистовой обработки изделий из металлов, камня и пластмасс при спокойной нагрузке на резец и достаточно жесткой связи между станком, обрабатываемой деталью и инструментом.

БЛАГОРОДНЫЙ КОРУНД

Описанным выше способом плавления в электропечи не удастся получить крупные, прозрачные и совершен-

но чистые кристаллы лейкосапфира и его окрашенных разновидностей: при температуре плавления корунд неизбежно вступает в реакцию с материалом печи или тигля и загрязняется. Значит, надо выращивать кристаллы драгоценного корунда вне печи. Так и поступают, получая совершенные монокристаллы корунда бестигельным способом Вернейля, впервые осуществленным в промышленности в 1912 г. (Вернейль предложил его еще в 1902 г.).

Простейшая схема установки показана на рисунке 9. Исходный материал — тонко измельченная пудра чистой окиси алюминия, получаемой в результате прокаливания алюмоаммиачных квасцов. Пудру сыплют непрерывной струйкой в кислородно-водородное пламя; ее количество регулируется. В пламени окись алюминия плавится, и капли расплава оседают и затвердевают на туго-

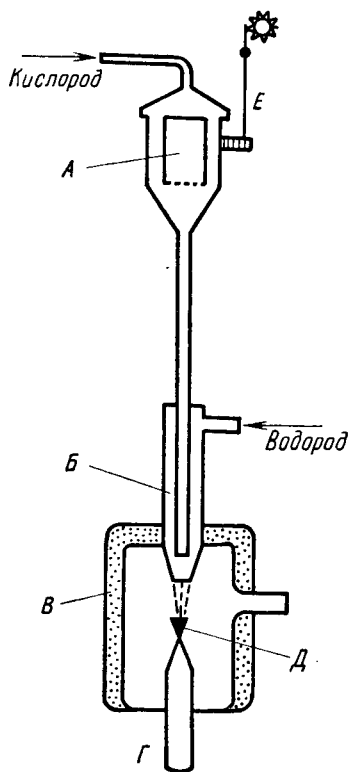


Рис. 9. Схема печи Вернейля:

А—резервуар с порошком окиси алюминия; Б—водородная горелка; В—цилиндр из тугоплавкого материала; Г—свеча, на которой растет кристалл; Д—зародыш кристалла; Е—молоток.

плавком стержне из корунда или силита, образуя комплекс кристаллов в виде конуса. В дальнейшем из конуса вырастает только один кристалл, который находится в более благоприятных условиях. Он имеет форму опрокинутой бутылки и называется «буля» (утолщение). По мере роста булю постепенно отодвигают от зоны плавления с таким расчетом, чтобы поверхность роста неизменно оставалась на одном уровне от пламени.

Введением в шихту различных окислов можно получить разнообразно окрашенные кристаллы. Среди них наибольшее значение приобрел синтетический рубин, мировое производство которого превышает миллион каратов в день. Чтобы его получить, достаточно добавить в квасцы перед обжигом доли процента окиси хрома (недаром в переводе с греческого «хромос» значит «окрашивающий»). В течение 2—3 часов выращивается безукоризненного качества кристалл весом в 150—200 каратов.

При обслуживании печей Вернейля нужна особая опытность и сноровка. Работа у печи, сконструированной советским ученым С. К. Поповым, намного проще. Аппаратура этой печи автоматически опускает и обогревает растущий кристалл, точно регулирует подачу шихты и газа. Здесь корунд полируется не алмазом, а пламенем и выращивается не только в виде буль, но и тонких стержней, что исключает большие потери при дальнейшей обработке кристалла.

Благородные разновидности корунда разделили судьбу алмаза: из украшений, камней-вельмож (некоторые ценились выше алмазов), они превратились в работников техники, где используется их твердость, термическая и химическая стойкость. Невозможно представить себе современные часы, электросчетчики, весы, аппара-

ты звукозаписи, электроизмерительные и аэронавигационные приборы без синтетического корунда, играющего роль опорного камня, нестирающегося подпятника или подшипника.

Камень в часах весит около 1 мг, поэтому понятно, почему лучше использовать цветной корунд: его окраска облегчает сборку. Из одного килограмма синтетического рубина изготавливают 40—45 тыс. опорных камней для часов. Нарезают их с помощью алмазной пилы (металлического диска, на кромку которого нанесена алмазная пыль).

На каждой фабрике химического волокна можно ныне увидеть стерженьки корунда, получаемые на установке Попова. Здесь они служат для направления тончайших струек, которые, застывая, превращаются в нити и тут же вытягиваются. Если иметь в виду, что на изготовление одного метра ткани требуются сотни тысяч метров волокна, то станет понятным, почему нитепроводник из самого твердого стекла от трения волокон изнашивается за несколько дней, из агата — за несколько месяцев, корундовый же нитепроводник практически вечен.

Новая область применения открывается для рубина в квантовой радиофизике. Рубин использовали для создания генераторов световых волн постоянной частоты. Излучателями волн служат ионы хрома.

Как работает наш кристалл в квантовом генераторе (лазере)? Стерженек рубина длиной в несколько десятков сантиметров и поперечным сечением в 1 см² имеет строго параллельные торцы, отполированные и посеребренные, но не одинаково: один торец полупрозрачен. Вокруг кристалла намотана спирально трубка мощной газосветной лампы.

Импульсная лампа освещает рубин, и за тысячные доли секунды, в которые она действует, кристалл заряжается световой энергией и испускает ее через полупрозрачный торец в виде сверхмощных вспышек света. Вспышки эти сливаются в узкий, как иголка, луч. Он не расходится во все стороны, как у электрических ламп, а имеет определенную направленность. Накопленная световая энергия отдается в миллионные доли секунды, и поэтому луч имеет очень высокую интенсивность. Если направить его, например, на металл, то металл в месте соприкосновения мгновенно расплавится и испарится и появится отверстие: в этом месте возникают очень высокие температуры и громадное давление.

Сейчас в лабораториях лучами лазеров прожигают отверстия, а в будущем можно будет производить очень точную и тонкую обработку различных деталей и материалов. Ученые с помощью лазеров уже произвели локацию Луны, а в перспективе — использование квантовых генераторов для космической связи, где радиоволны уже непригодны. И настанет время, когда направленным пучком света можно будет изучать далекие миры.

Кроме рубина, в лазерах могут использоваться и некоторые другие минералы, а также газы и полупроводники.

Благородный корунд находит широкое применение не только в виде синтетического рубина. Введением примесей окислов титана и железа в благородный корунд получают синтетический сапфир, по составу и свойствам повторяющий природный сапфир, некогда один из самых драгоценных камней. В приборостроении он применяется наряду с рубином.

Синтетический сапфир используется в установках, с помощью которых работают над проблемой управляемой термоядерной реакции. В Институте атомной энергии им. И. В. Курчатова сооружена огромная тороидальная камера «Токамак». В ней через сапфировые окна наблюдают за плазмой спектрографы и другие приборы.

МИНЕРАЛЫ—ХЛЕБ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ПИШУЩЕЕ ЗОЛОТО

Пишущее золото... Так называют графит чехи — признанные мастера делать карандаши. Блеском, близким к металлическому, и серым цветом, доходящим до черного, одни сорта графита напоминают сталь, другие — железо. Сходство тут, однако, только внешнее. Сожмите в руке кусок графита — и вы убедитесь, до чего легко он раздавливается на тончайшие чешуйки и пластинки, жирные на ощупь.

Давно замечено, что графит мягок и превосходно прилипает к поверхностям, — словом, обладает всеми данными, чтобы употреблять его для письма. Это отразилось на названии минерала: «графо» — по-гречески «пишу».

Мы уже знакомы со строением графита, его слоистой структурой, где связь между слоями очень слаба, — отсюда и вытекают все его свойства.

В земной коре графит — наиболее устойчивая форма углерода, поэтому, не в пример алмазу, он широко распространен (местами образует скопления в миллионы тонн). Известно несколько сортов графита, которые можно подразделить на две группы. К первой, более

ценной, относятся те разновидности, которые имеют явно кристаллическое строение. Каждый его кусочек представляет собой агрегат из очень мелких (до микрона) зерен. В том, что они имеют кристаллическое строение, можно убедиться, рассматривая их в микроскоп. В другой группе сортов — так называемого скрытокристаллического графита — частицы до того малы, что прежде считали такие сорта аморфными. Лишь с помощью рентгеновских лучей и электронного микроскопа удалось установить, что и тут мы имеем дело с кристалликами, но размеры их составляют лишь сотые доли микрона. Еще меньших размеров графитовые частицы имеются в коксе, саже и некоторых углях.

Ученые изучали условия залегания графита в разных местах земного шара, сопоставляли характеры включающих его пород, и постепенно, штрих за штрихом, вырисовалась картина его происхождения. Графит встречается среди разнообразных изверженных и метаморфических пород, что свидетельствует о различных условиях его образования в природе. Но общим было то, что всюду действовали два фактора: большой нагрев и восстановительная — лишенная свободного кислорода — среда.

Основная масса графита произошла из углей и битумов — минерализованных останков растительных и животных организмов. Вспомните, как коксуют угли на заводах: их прокаливают без доступа воздуха. Летучие вещества отгоняются, а твердый остаток — кокс — и есть почти чистый углерод. В принципе такими же были процессы в земной коре. Здесь угольные пласты накаливались магмой. Газы уходили сквозь поры и трещины, а в твердом остатке — углероде — шла длительная перекристаллизация в графит; чем выше была температура,

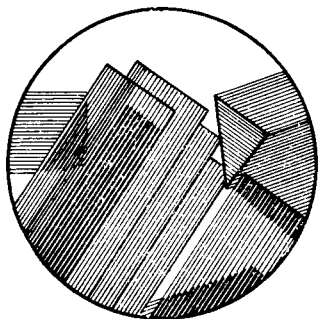


Рис. 10. Искусственный графит, заснятый в электронном микроскопе.

тем крупнее (при прочих благоприятных условиях) вырастали кристаллы.

Трудно найти человека, которому графит неизвестен: каждый пользовался им в карандаше. Но не всем известно, что на это тратится лишь 3—4% товарного графита. Применение этого минерала многообразно, причем в разных областях техники используются разные его свойства.

Графит легок и очень прилипчив, а химическая инертность его такова, что даже

горячие щелочи и кислоты — кроме дымящей азотной кислоты — на него не действуют. Искключительно высока и огнеупорность графита: он выдерживает нагрев до 3000°C и выше (точка плавления его — больше 3800°C). Его жаропрочность связывают с характером строения. Взаимная отдаленность двумерных слоев предоставляет атомам необычно большой простор для тепловых колебаний без разрушения кристаллической структуры (без плавления). Имеет значение и крепчайшая связь между атомами в каждом слое.

Выше говорилось о малой механической прочности графита. Но вот что примечательно: это справедливо лишь для обычных температур. А если нагревать графит, то параллельно повышению температуры увеличивается и его прочность — явление редкое. Немногие материалы обладают прочностью, какой обладает он при нагреве свыше 3000°C . Вдобавок он стоек к тер-

мическим колебаниям: можно резко нагревать и охлаждать графитовые изделия без риска покоробить их или вызвать трещины.

Свойства графита по достоинству оценены металлургами. Из него (обычно в смеси с глиной) изготавливают тигли для плавки стали и цветных металлов. Им покрывают поверхности литейных форм: это предохраняет отливки от пригара формовочной земли. Только на эти цели уходит свыше $\frac{3}{4}$ общего потребления графита. Широко употребляются графитовые электротехнические материалы: электроды, деполяризаторы гальванических элементов, дуговые угли для прожекторов и киноаппаратов. Здесь используется высокая электропроводность графита. Из него же делают втулки и вкладыши для подшипников, поршневые кольца.

Для частей сильно нагреваемых механизмов графит, как смазывающее и уменьшающее трение (антифрикционное) вещество, незаменим. Графитом смазывают металлические заготовки при волочении проволоки и производстве труб. Им полируют зерна пороха, что позволяет точно отмеривать порох по объему, а не взвешивать.

Промышленность вырабатывает графитовую ткань. Она используется в виде сеток для радиоламп, а также элементов для инфракрасных излучателей. Изготавливают ее из обычных натуральных тканей, обугливая в восстановительной среде при температуре около 3000°C .

В послевоенное время графит стал служить важнейшим материалом для большинства ядерных реакторов—устройств, где совершается деление ядер тяжелых элементов нейтронами. Здесь, кроме других свойств, используется способность графита отражать и тем самым замедлять быстрые нейтроны; они, ударяясь об атомы

графита, теряют часть своей энергии. Наличие же достаточного количества замедленных нейтронов, которые захватываются ядрами тяжелых элементов, является обязательным условием непрерывной цепной реакции деления ядер. Для этого и выкладывают в реакторах в определенном порядке графитовые кирпичи и стержни, которые отражают нейтроны. В реакторах некоторых систем графит служит заслоном, не позволяющим нейтронам вылетать за пределы реактора.

Добывают графит из недр в виде руды, которую большей частью приходится очищать от примесей. Содержание графита в его рудах может колебаться от 1—2 до 90%. В нашей стране есть много крупных месторождений. Мировая добыча графита достигает четверти миллиона тонн в год. Однако параллельно с ростом добычи развивается промышленность искусственного графита. Только искусственный графит находит применение в атомной технике и в различных конструкциях: природный для этих целей непригоден — он недостаточно чист и прочен.

Искусственный графит получают двумя способами. По методу Ачесона в электропечь загружают спрессованную смесь из антрацита или нефтяного кокса и связки (каменноугольной смолы), нагревают при 1500—1600°С до полного обугливания смеси и медленно охлаждают. Далее вновь нагревают несколько суток — теперь до 2750°С, что осуществимо благодаря высокому электрическому сопротивлению массы. При этом идет графитизация углеродистого материала: увеличение размеров кристалликов примерно в сто раз с одновременным упорядочением атомов углерода в графитовую структуру. Заодно ликвидируются почти все зольные примеси.

По второму способу графит получают при доменной плавке чугуна. После выпуска жидкого чугуна на его поверхность всплывает избыточный углерод в виде графита. Его отделяют в процессе разливки, затем очищают от примесей методом флотации.

Сущность флотации заключается в том, что загрязненный графит в тонко измельченном виде смешивают с водой, в которую добавляют немного керосина и некоторые другие реактивы. Полученная взвесь твердого вещества в жидкости (пульпа) перемешивается в специальных ваннах — флотационных машинах — с воздухом, нагнетаемым снизу. При этом кристаллики графита прилипают к пузырям воздуха и вместе с ними в виде пены всплывают на поверхность, а примеси тонут. Графитовая пена механически счерпывается, и полужидкая масса подается на фильтры для отделения влаги, затем при нагревании окончательно высушивается. Таким путем получается графит достаточно чистый, содержащий только десятые доли процента примесей. Методом флотации очищают также низкосортный природный графит.

„МОСКОВСКОЕ СТЕКЛО“

В Москве, на Красной площади, высится собор Василия Блаженного — памятник старинного русского зодчества. Его окна в тяжелых, с частыми переплетами рамах ярко и многоцветно отсвечивают в лучах солнца. Это перламутрово блестят вставленные в окна пластины слюды. Теперь в окнах домов нет слюды, ее давно вытеснило стекло. Зато она держит первенство среди электроизолирующих материалов и используется во многих областях техники.

Слюдай называют не один минерал, а обширную группу, объединяемую общими признаками. Все слюды являются сложными кремнеалюмоокислородными соединениями. Такого рода соединения по предложению выдающегося русского ученого В. И. Вернадского названы алюмосиликатами. Алюмосиликаты — одни из самых распространенных химических соединений в земной коре, но далеко не каждый алюмосиликат представляет собой слюду. Слюда способна легко расщепляться на очень тонкие листочки с гладкой и ровной поверхностью: она обладает совершенной спайностью. Минералы группы слюд могут между собой значительно различаться по химическому составу, тем не менее их физические свойства в основном одинаковы.

Месторождения крупных кристаллов слюд находят в пегматитовых жилах, залегающих среди гранитов. Мелкие чешуйки слюд входят в состав распространенных магматических и метаморфических пород. Значительные скопления обязаны своим происхождением различным процессам метаморфизма. Например, полевые шпаты преобразуются в слюды под действием горячих вод.

Из многочисленных минеральных видов слюд наибольшее промышленное значение имеют: мусковит $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, флогопит $\text{KMg}_3[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH}, \text{F})_2$, а также литиевые слюды — лепидолит и др.

Хорошего качества мусковит прозрачен и в тонких листочках бесцветен; он имеет стеклянный блеск, иногда переходящий в перламутровый. Светлый флогопит прозрачен, темные же сорта просвечивают лишь в тонких листочках. Блеск флогопита изменяется от стеклянного до полуметаллического и жирного. Листочки слюд упруги, гибки и обладают малой твердостью.

Мусковит выдерживает нагрев до $500\text{--}600^{\circ}\text{C}$, а термические сорта флогопита до 800°C . При дальнейшем нагреве слюда, выделяя воду, теряет блеск и прозрачность и сильно вспучивается (расслаивается). При этом она становится механически непрочной, снижаются ее электрические свойства.

За что ценят слюду? Прежде всего за то, что она — исключительный электроизолятор, термостойкий и неигроскопичный. Пластика флогопита высшего качества толщиной только в 1 мм может изолировать электрическое напряжение до 200 тыс. в, а такая же пластинка высокосортного мусковита выдерживает напряжение в $300\text{--}400$ тыс. в. Даже пластинка низкосортного мусковита той же толщины изолирует напряжение в $40\text{--}50$ тыс. в.

Листочки слюды изолируют электрический ток в конденсаторах, радиолампах, нагревательных приборах, прожекторных лампах, свечах моторов и т. п. Добавка слюдяного порошка — отходного продукта резки листов — усиливает огнестойкость материалов. Его добавляют в кровельный толь, автомобильные шины, специальные сорта красок и бумаги (обои).

Склеиванием тонких листочков щипаной слюды изготовляют миканит (от английского «mice» — слюда) — заменитель листовой слюды, используемый для изоляции коллекторов электрических машин и в разнообразных электроприборах. Бумага с наклеенными на нее слюдяными листочками известна под названием микаленты, ее широко применяют в электрических машинах как изолятор в обмотках.

Большим признанием в радиотехнике пользуется микалекс — электроизоляционный материал в виде легкоплавкого стекла со слюдяным порошком. В изделия

из микалекса можно впрессовывать металлические детали.

Тугоплавкие и имеющие низкую теплопроводность слюдяные пластины используются для закрывания отверстий в плавильных печах.

Литиевые слюды служат химическим сырьем для получения особых сортов оптического стекла, из них извлекают редкий металл литий.

За последние годы усилился интерес к одной из гидрослюд — вермикулиту, продукту природного превращения слюд. Свое название вермикулит (что по-латыни значит «червячок») получил за то, что при нагревании до $250\text{--}350^{\circ}\text{C}$ он растет на глазах, сильно вспучиваясь и изгибаясь. Объем минерала при этом увеличивается в 18—25 раз, удельный вес уменьшается почти в 4 раза, а зеленовато-коричневая окраска меняется на золотистую. Это происходит из-за наличия в нем от 8 до 18% химически связанной воды. При нагревании вода превращается в пар, под его напором пластины слюды расслаиваются и разбухают.

Порошок из обожженного вермикулита находит все большее применение. Его добавка в строительные блоки облегчает их вес и улучшает способность изолировать тепло и звук. В составе штукатурки он усиливает огнестойкость стен. Способность обожженного вермикулита впитывать в себя уйму воды — в 5—8 раз больше, чем весит сам, — открыла ему дорогу в растениеводство. Обожженным вермикулитом посыпают посевы, чтобы защитить корни растений от перегрева в южных районах и вымерзания на севере. Его же в ряде стран используют в качестве искусственной почвы: в бетонных коробах, заполненных вермикулитом и питательными растворами, выращивают невиданные урожаи овощей.

По природным запасам и мощности месторождений слюды Советский Союз стоит на первом месте в мире. У нас ее добывают с давних пор. На древней Руси крупные листы мусковита вставлялись в окна, вывозились из Беломорья, а позднее с берегов Витима и Мамы через Москву в Западную Европу под названием московского стекла. Отсюда и название минерала: оно происходит от старинного итальянского названия Москвы — «Муска».

Слюды в природе много. Ее количество достигает 3,8% массы земной коры. Она в виде крошечных частиц входит составной частью в такую распространенную горную породу, как гранит. Технике же нужны пластинки мусковита и флогопита, имеющие в поперечнике не менее 4—5 см. В природе встречаются больших размеров кристаллы, но редко. Из индийских огромных слюдяных кристаллов отделяют пластины до 3 м в диаметре, а на Чуйском руднике в Сибири был добыт кристалл мусковита весом в 1 т. Но это все единичные кристаллы.

В последние двадцать лет усилились поиски способов получения искусственных слюд. Изыскиваются промышленные пути выращивания крупных монокристаллов без примесей и газовых включений. Ведь даже в хороших месторождениях свыше 90% добываемой слюды уходит в отходы, непригодные для получения слюдяных листов. Чем больше кристалл слюды, тем больше и размеры пластин, на которые он расщепляется.

В настоящее время производство синтетической слюды организовано в ряде стран.

В заводских условиях получают белый флогопит, а на лабораторных установках синтезируют и другие слюды. В них почти все элементы поддаются изоморф-

ному замещению, а это открывает перспективу получения новых видов слюд с заранее заданными свойствами.

Синтетический фторфлогопит по составу и строению близок к природному, но это не только заменитель, а качественно более ценный материал. Его получают высокотемпературной плавкой при обычном давлении, поэтому в нем гидроксил замещен на фтор. Такая слюда и при красном калении не выделяет водяных паров и газов, что позволяет ее использовать в нагреваемых вакуумных приборах. Она чище природной, превосходит ее по диэлектрическим свойствам и выдерживает длительный нагрев до 1000°C . Синтетические кристаллы светлы и прозрачны, пластинки однородны, легкогибаются.

Синтез слюды состоит из трех основных этапов:

1) приготовление шихты; 2) плавка и кристаллизация; 3) разделка охладившейся массы на деловые кристаллы и мелочь, которая идет в переработку на вторичные материалы. Один из составов шихты таков: кварц, окись магния, окись алюминия и фтористый калий.

Плавку производят либо в тигле — платиновом или графитовом, выложенном молибденовой жостью, либо в печи. Бестигельный процесс дает меньше относительно крупных кристаллов, но он проще, экономичнее и позволяет получать относительно большие массы слюды.

Тигельный метод сводится примерно к следующему. Шихту в тигле быстро нагревают до 1380°C и выдерживают при этой температуре до образования однородного расплава. Далее снижают нагрев до 1350°C (это несколько ниже точки кристаллизации слюды). Тигель с застывающей массой переводят во вторую камеру печи, где масса медленно (на $1\text{—}3^{\circ}$ в час) охлаждается

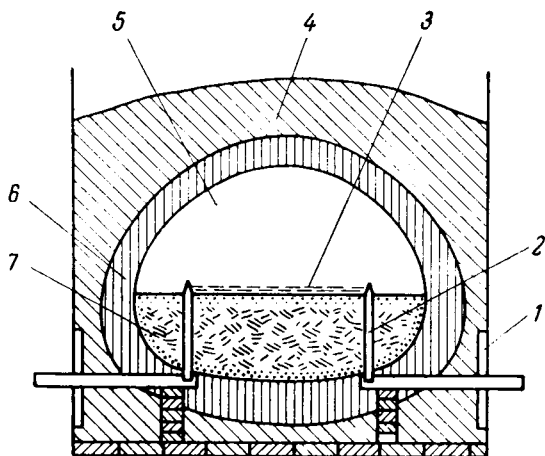


Рис. 11. Схема бестигельной печи для синтеза слюды (США):

1—металлический контейнер; 2—графитовые электроды; 3—графитовая перемычка; 4—шихта; 5—газовая полость; 6—спекшаяся корка из шихты; 7—слюдяной расплав.

до 1200°C , затем охлаждение убыстряется. Чем ниже темп снижения температуры, тем крупнее и совершеннее монокристаллы. В лабораториях сейчас работают над тем, чтобы из расплава получать пачки параллельных пластин.

Бестигельная печь (рис. 11) представляет собой стальной контейнер, через дно которого проходят графитовые электроды. Электроды замыкает тонкая графитовая перемычка. Печь заполняется шихтой и включается. Ток, проходя по перемычке, раскаляет ее, и шихта начинает плавиться. Через некоторое время образовавшийся

расплав замыкает электроды, а перемычка перегорает. Теперь ток идет только по расплаву, объем которого все увеличивается. Выделяющиеся газы не улетучиваются, а собираются под стекловидную корку, которая образуется на границе шихты и газового пространства. Это благоприятствует сохранению в расплаве требуемого состава элементов.

Поскольку избыточный нагрев расходуется на расплавление новых порций шихты, температура саморегулируется. Важно лишь, чтобы нагрев не перешел определенный критический предел и газы не прорвали корку. Медленная кристаллизация (при снижении температуры на $0,5^{\circ}\text{C}$ в минуту) протекает при естественном охлаждении больших масс после выключения печи, или она идет за счет постепенного уменьшения проходящего тока.

Крупнокристаллических блоков пока что в печи образуется мало, да и размеры пластин редко превышают 20×20 мм. Слитки получаются плотные, разделяют их вручную.

Для облегчения разделки их подвергают гидротермальной обработке в автоклаве: нагревают до 300°C при давлении выше 80 ат в растворе соляной кислоты или соды в присутствии фтористых солей, которые замедляют гидролиз слюды.

Не только относительно крупные кристаллы, но и мелкие чешуйки синтетической слюды представляют большую ценность в народном хозяйстве. Из них научились изготавливать много превосходных новых материалов, изолирующих тепло и электричество. Это микалекс высшего качества, слюдокерамика, пенослюды, листовая поликристаллическая слюда, слюдостеклянная керамика и другие.

Изделия из слюдокерамики получают горячим прессованием смеси из мелкокристаллической синтетической слюды с клеящей добавкой и обжигают их при 1150°C . Изделия легко обрабатываются режущим инструментом. Слюдакерамика — высокочастотный диэлектрик, не дающий потерь электричества как при низких, так и высоких температурах: он превосходно противостоит тепловым колебаниям; используется в радиоэлектронике в морском и воздушном флоте.

Пенослюда — диэлектрик, способный работать при температурах $700\text{—}800^{\circ}\text{C}$, прозрачный для радиоволн. Его получают спеканием смеси порошков синтетической слюды, стекла и пенообразователя (сода, доломита, карбида кремния) при 1150°C . Разные сорта пенослюды легче воды в 3—6 раз, она механически легко обрабатывается, приклеивается к металлу, не боится термических колебаний.

Листовую поликристаллическую слюду получают из мелких синтетических чешуек, которые укладываются в листы в листоотливных аппаратах. Полученные листы упрочняются горячим прессованием. По зарубежным данным особенно широкое распространение получили материалы из мелкой синтетической слюды на стеклосвязке — новомикалекс и микапластик, приготовленные методом горячего прессования. Они нашли применение в аппаратах высокой частоты, работающих в условиях высоких температур и напряжений, в печатных схемах, в вакуумных приборах, электронном оборудовании и атомных установках. Микапластик используется в радарах, в авиационном оборудовании. В атомных установках он применяется как материал, устойчивый к ядерным излучениям. Этот перечень можно было бы продолжить.

ЛЕДЯНОЙ КРЫЛАТЫЙ

Криолит ($3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$) внешне очень похож на лед. Он так же бесцветен и прозрачен, так же блестит на свету. И название свое криолит получил за это сходство: в переводе с греческого оно означает «ледяной камень». Примесями криолит нередко окрашивается в сероватый, желтовато-красный, а то и в черный цвета.

Редкий это минерал, и мало его в недрах земли. Известно одно-единственное крупное его месторождение Ивигтут в западной части Гренландии, ныне изрядно истощенное; в других местах встречается криолит в количествах, не имеющих промышленного значения. Находили криолит и у нас на Южном Урале, в Ильменских горах — этой удивительной природной кладовой минералов.

Происхождение криолита связано с гидротермальным процессом. Горячие растворы, насыщенные различными элементами, двигались к поверхности в результате разности давлений. При изменении условий из растворов выпадали минералы.

Гидротермальному процессу нередко сопутствует процесс пневматолита (образование минералов из газов). На больших глубинах газы растворены в расплавленной магме или в горячих водах. Когда давление над горячими растворами снижается, газы из них улетучиваются. По пути они охлаждаются, реагируют друг с другом и с встречающимися породами, что приводит к образованию кристаллов на стенках трещин.

Вероятно, криолит образовался в результате переплетения гидротермального и пневматолитического процессов из растворов, богатых фтором, натрием и алюми-

нием. Сложность необходимых условий и определила редкое нахождение криолита в природе.

Еще в начале XX века криолит был известен лишь небольшому кругу людей — специалистам минералогам да любителям изучения природы. Совсем иначе обстоит дело в наше время.

Причина так резко возросшего значения криолита понятна: без него невозможно производство алюминия. Если за алюминием справедливо укрепилось имя крылатого металла, то криолит впору назвать крылатым минералом. Криолит, хоть и содержит в своем составе алюминий, но не из него добывают этот металл, а из боксита, перерабатываемого вначале на глинозем. Путем электролитического разложения глинозема выделяют алюминий. Но для того чтобы можно было подвергнуть электролизу глинозем, необходимо его прежде растворить. Криолит как раз и есть растворитель глинозема. Для этого в ванну, где происходит электролиз (электролизер), загружают криолит и расплавляют его при помощи электрического тока. Далее загружают глинозем, который при температуре около 950°C растворяется в криолите. При пропускании электрического тока через этот расплав происходит разложение окиси алюминия. Жидкий металлический алюминий собирается на дне ванны, и его периодически оттуда вычерпывают. В небольшом количестве криолит все же вовлекается в процесс электролиза, поэтому наряду с глиноземом приходится и его добавлять в электролизер. Для получения одной тонны алюминия затрачивается 60—70 кг криолита.

Если бы мы пожелали расплавить один глинозем, не добавляя криолита, то пришлось бы повысить температуру выше 2000°C . А это практически не осуществи-

мо, так как сильный нагрев повел бы к очень быстрому износу ванн и оборудования.

Кроме своего главного назначения, криолит находит применение также в изготовлении молочно-белого стекла и высокосортных эмалей для покрытия железа и фаянса.

В начале тридцатых годов потребность нашей страны в криолите удовлетворялась ввозом из-за границы. С начала развития отечественной алюминиевой промышленности, естественно, встал вопрос о производстве криолита. Ведь в таком важном для народного хозяйства и обеспечения обороны страны деле, как производство алюминия, нельзя было полагаться на ввоз гренландского криолита.

Начиная с 1924 г. в научных учреждениях Советского Союза проводились исследования по промышленному получению криолита: ведь для получения одной тонны алюминия необходимо затратить 60—70 кг криолита. Поэтому на Урале, близ Свердловска, в 1930 г. началось строительство мощного криолитового завода, который в 1933 г. вступил в строй действующих предприятий. С этого времени наша алюминиевая промышленность стала работать на отечественном криолите.

В послевоенное время потребность в криолите резко возросла, поэтому и заработали криолитовые цехи суперфосфатных заводов.

Технологический процесс производства криолита все время совершенствуется.

Как и из чего изготавливается криолит? Существуют два в принципе различных метода его производства: кислотный и щелочной. Кислотный метод пока является ведущим в промышленности. Щелочной метод мало внедрен в заводскую практику, но считается перспективным.

При кислотном способе производства исходным сырьем является плавиковый шпат CaF_2 . Наша страна располагает значительными месторождениями этого минерала.

Сущность процесса такова. Действием серной кислоты на плавиковый шпат получают фтористый водород, который растворяют в воде. Образовавшаяся плавиковая кислота реагирует с гидроокисью алюминия, получается фторалюминиевая кислота H_3AlF_6 , которую нейтрализуют содой. В осадок выпадает малорастворимый криолит. Его отделяют на фильтре и сушат.

Кислотный способ за последние два десятилетия подвергся значительному совершенствованию. Процесс варки криолита носит непрерывный характер, устранена периодичность загрузки плавиковой кислоты и гидроокиси алюминия. И все же кислотный метод производства криолита имеет серьезные недостатки: требует чистого плавикового шпата, которого в природе немного; само производство не безвредно для людей, а плавиковая кислота быстро разрушает оборудование.

Химики работают над тем, чтобы исключить плавиковую кислоту из производственного процесса и получать криолит непосредственно из плавикового шпата, сплавляя его с содой и алюминиевой солью, или прибегая к другим видам сырья.

В последние годы успешно разрешена задача промышленного получения криолита в комплексе с производством фосфорных удобрений из апатита — природного фосфата (фторида кальция), по запасам которого Советский Союз занимает первое место в мире. По этому способу криолит получают из кремнефтористоводородной кислоты, являющейся отходом суперфосфатного

производства. Применение плавиковой кислоты здесь исключено.

Принцип одного из методов заключается в том, что отдельно получают фтористый алюминий и фтористый натрий нейтрализацией кремнефтористоводородной кислоты соответственно гидроокисью алюминия и содой при оптимальных условиях температуры ($85-90^{\circ}\text{C}$) и концентрации растворов. Полученные растворы солей отделяют от осевшего геля кремниевой кислоты и смешивают, в осадок выпадает криолит.

Необходимые в этом процессе гидроокись алюминия и сода могут быть получены из нефелинового сырья, громадные запасы которого у нас имеются.

Наши суперфосфатные заводы выпускают криолит во все возрастающих количествах, притом разными способами, используя в его производстве новые сырьевые источники, которыми богаты недра нашей страны.

СИТА ДЛЯ МОЛЕКУЛ

Что можно сделать, имея набор сит с отверстиями разного диаметра? С их помощью измельченный твердый материал разделяют на фракции, причем каждая состоит из крупиц примерно одинакового размера.

А можно ли подобным образом разделить не твердые зерна, а смеси газов или жидкостей? Оказывается, можно, имея подходящие минералы из группы цеолитов. Действуют эти минералы не как механические сита, а с помощью особых, адсорбционных сил. И эффект от этого разительный. Но расскажем по порядку.

От «цео литос» — «вскипающие камни» — идет название цеолитов, особняком стоящей группы минералов, насчитывающей около 30 видов. Такое название они

получили потому, что если их нагреть, они вспучиваются и выделяют воду, которая всегда присутствует во всех цеолитах. Цеолиты — бесцветные или белые минералы, иной раз окрашенные примесями в желтоватый или красноватый цвет. Твердостью они не отличаются, сравнительно легки (уд. в. 2,1—2,5).

По химическому составу это водные алюмосиликаты; к ним относятся: натролит $\text{Na}_2[\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_{10}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, гейландит $(\text{Na}_2, \text{Ca}, \text{Sr}) [\text{Si}_6\text{Al}_2\text{O}_{16}] \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, шабазит, морденит, фожазит, гормотом и т. д. От слюд цеолиты отличаются иным строением кристаллов и иным набором положительных ионов (кальций и натрий), которые могут частично замещаться на калий, барий, стронций и др.

Цеолиты не редкость в пустотах базальтов, в устьях горячих источников. Их находят даже в морском иле, где они возникли, надо думать, из вулканического пепла. В основном это порождения гидротермального процесса в последней его стадии, когда температуры и давление сильно уменьшились. Местами цеолиты являются продуктами химического изменения других алюмосиликатов (нефелина, лейцита, полевых шпатов), а также вулканического стекла. Месторождения цеолитов имеются у нас в Крыму, на Кавказе, в Карпатах, Сибири.

Своеобразна кристаллическая структура цеолитов (рис. 12). Цеоли-

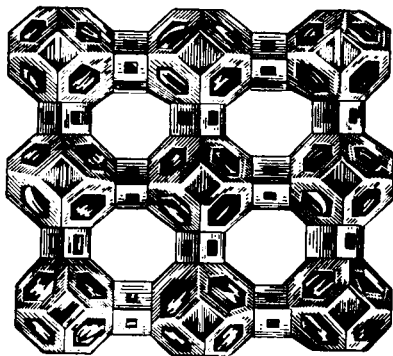


Рис. 12. Строение цеолита.

ты обладают пространственной сетчатой структурой, состоящей из каркаса и пронизывающих его в определенном порядке полостей. Каркас может быть слоистым, жестким и полужестким. Он складывается из сложных ионов кремниевой кислоты SiO_4^{4-} ; их составные части — Si^{4+} и O^{2-} — соответственно находятся в центре и вершинах тетраэдра. Тетраэдры соединены между собой общими ионами кислорода в геометрическое тело той или иной конфигурации.

В цеолитах часть ионов кремния (Si^{4+}) всегда бывает замещена ионами алюминия (Al^{3+}). Недостающий положительный заряд возмещается катионами щелочных или щелочноземельных металлов. Эти катионы располагаются уже не в каркасе, а во внутренних полостях — так называемых «каналах» кристаллической структуры. Тут же помещаются и молекулы воды. А любые частицы, находящиеся в полостях, связаны с каркасом лишь слабыми адсорбционными силами; они могут обмениваться на другие катионы и молекулы. Здесь обитают частицы-гости.

Начнем постепенно нагревать какой-либо цеолит до $350\text{—}500^\circ\text{C}$. Вода из него будет непрерывно улетучиваться. Примечательно, что структура обезвоженного цеолита такая же, как у водного: ведь молекулы воды здесь только адсорбированы в каналах, пронизывающих кристалл. Обезвоженный цеолит отличается от водного только по плотности и оптическим свойствам.

В цеолитовых каналах имеется не только выход, но и вход для молекул воды (через «окна», которые всегда уже каналов). Увлажнив обезвоженный цеолит или поддерживая его над водяным паром, мы убедимся, что вода поглощается до прежних пределов. Одновременно восстанавливаются физические свойства водного цеолита.

Тот же эффект будем наблюдать, если рядом с обезвоженным цеолитом вместо воды поместим аммиак, сероводород, спирт, непредельные углеводороды, даже ртуть. В каналах цеолитов удерживаются вещества, чьи молекулы близки по форме и размерам к молекулам воды или меньше их.

Итак, обезвоженные цеолиты — это своеобразные ионообменники и адсорбенты. Покрывающая каждое зернышко невидимая густая сетка состоит из чрезвычайно тонких и как на подбор однородных канальцев с выходами «окнами». Диаметры канальцев у разных цеолитов колеблются в пределах 2—9 Å.

Тонкость и обилие пор позволяют цеолитам весьма энергично и помногу «глотать» молекулы; у некоторых образцов поры занимают до 60% от общего объема кристалла, а их удельная поверхность превышает тысячу квадратных метров на грамм твердого вещества! В самые тонкие из таких пор проникают далеко не всякие молекулы: крупным молекулам они недоступны. Стало быть, с помощью цеолитов можно разделять на составные части газовые и жидкие смеси, используя различие в размере, а то и в форме молекул. Оттого и удержалось за цеолитами название «молекулярные сита»: они отсеивают молекулы разных веществ, притом так чисто и быстро, как никакие другие способы разделения.

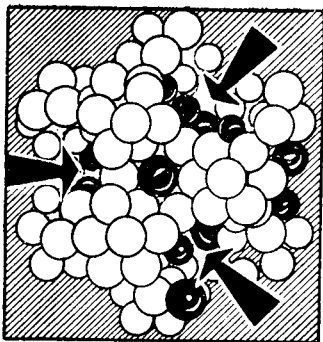


Рис. 13. Модель элемента цеолитового кристалла. Черные шары — адсорбированные молекулы. Стрелками показаны вакантные места для адсорбции.

В характере межрешеточных каналов есть еще одна замечательная черта. У всех цеолитов они расположены в определенной последовательности, по-своему у каждого минерала. Поглощаемые молекулы продвигаются по сложным лабиринтам, зато путь для входа и выхода им всюду открыт, нет пробок и завалов, как будто каждое цеолитовое зернышко просверлено рукой сказочно искусного мастера, задавшегося целью создать причудливый, филигранно симметричный орнамент, повторяющийся несчетное число раз.

Цеолиты работают при повышенных температурах, когда прочие сорбенты отказываются служить; так, при 100°C они интенсивно поглощают воду, а аммиак способны удерживать при $250\text{--}300^{\circ}\text{C}$.

В течение последнего десятилетия необычайно усилилась роль молекулярных сит в решении разнообразных технических задач, особенно в тонкой очистке веществ. Появились десятки видов синтетических цеолитов, которые как адсорбенты во всех отношениях превосходят природные; среди них имеются продукты как широкого действия, так и узкоспециального назначения.

Возможность синтезировать большое число цеолитов обусловлена тем, что их состав может постепенно и плавно изменяться. Методы синтеза цеолитов большей частью имитируют геохимические гидротермальные процессы. Ниже описан один из типичных методов.

Смешивают раствор гидроокиси алюминия в едком натре — алюминат натрия NaAlO_2 — с водной суспензией кремниевой кислоты и добавляют, если требуется, гидроокись кальция или бария. Из смеси выпадает студнеобразный осадок (гель) сильно оводненного алюмосиликата. Чтобы превратить студень в кристаллический

цеолит, его помещают в обогреваемый автоклав из нержавеющей стали. В этом герметически закрытом аппарате давление водяных паров при повышенных температурах достигает нескольких сот атмосфер. Студень выдерживают в автоклаве от нескольких часов до многих дней — это зависит от того, какой продукт желают получить. Различны и температуры кристаллизации: от 60 до 450° С (минерал, подобный шабазиту, получают при 150° С, а морденит — около 300° С). Затем автоклав охлаждают, извлекают кристаллический продукт, высушивают и обезвоживают, прогревая в течение нескольких часов при 500—600° С, а в вакууме — при 350° С. Молекулярные сита используются в виде цилиндриков различной крупности (гранул). Чтобы придать цеолитам форму гранул, их прессуют из порошка, добавляя связующее вещество. Синтетические цеолиты формируют также в виде микрошариков для применения в движущихся и «кипящих» слоях.

РАЗДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛ В ТЕХНИКЕ

Широко известны такие продукты «большой химии», как полиэтилен, синтетический этиловый спирт и окись этилена. Их вырабатывают из газа этилена. Он должен быть чист от примесей более тяжелых углеводородов и углекислого газа. Прежде очистку от углекислого газа вели промывкой в щелочи — способом дорогим и многоступенчатым, вызывавшим коррозию оборудования. Синтетический цеолит (марки 5А) намного упростил и удешевил очистку.

Сырой этилен пропускается через установку, состоящую из двух колонн, действующих попеременно. Колон-

ны заполнены гранулами цеолита в несколько слоев. Достаточно пройти газу один раз сквозь колонну — и он будет сухим и свободным от углекислого газа. Когда в одной колонне адсорбент насыщен, поток газа направляют в другую, а в первой цеолит регенерируют. Это делается так: через отработанный цеолит пропускается горячий метан, и его молекулы «вымывают» молекулы углекислого газа, причем сами в канальцах почти не задерживаются. А те немногие, что запутались там, вытесняются током чистого этилена, загрязненный же метаном этилен возвращается на очистку. Для очистки этилена от более тяжелых углеводородов газ пропускают через натриевый цеолит с диаметром «окон» около 4\AA . Примеси проходят не задерживаясь, а этилен поглощается и затем, при последующем нагревании, выделяется в чистом виде.

Еще совсем недавно отработанные газы нефтехимических заводов уносили в атмосферу большие количества (хоть и в малых концентрациях) этилена, пропилена и ацетилена: не было экономичных способов их улавливания. Цеолиты помогли разрешить эту проблему.

Важную роль играют цеолиты в разделении бензинов на фракции. Кальциевые цеолиты с диаметром «окон» порядка 5\AA используются для повышения октанового числа бензинов прямой гонки, так как способны избирательно отделять низкооктановые парафиновые углеводороды нормального строения (рис. 14).

В аргоне нуждаются многие производства. Десятки миллионов кубометров аргона получают из воздуха в разделительных аппаратах. Отсюда он выходит «сырой» — с примесями кислорода и азота. Промышленно-

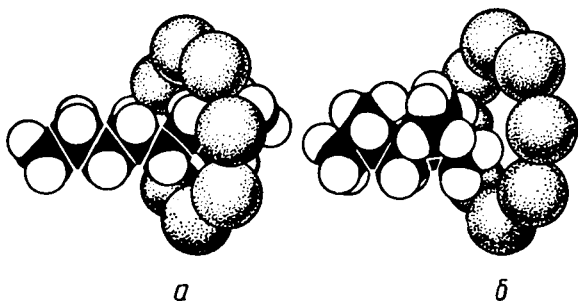


Рис. 14. Разделение компонентов октанового бензина с помощью молекулярного сита:

a—молекула *n*-октана проходит сквозь «окно»; *б*—молекулу изооктана «окно» не пропускает.

сти же требуется газ высокой чистоты. Если идти привычным химическим путем, то очистка обходится дорого. Теперь для этого используют цеолиты.

Очистка основана на различии в размерах молекул; их диаметры у кислорода и азота почти одинаковы: 2,8 и 3 Å, а диаметр молекулы аргона 3,8 Å. Пропустив сырой аргон через колонну с синтетическим морденитом, охлажденным до температуры кипения кислорода, получают чистейший аргон — в нем десятитысячные доли процента примесей.

Любопытная деталь. Обычный обезвоженный морденит жадно поглощает и кислород и аргон. Однако достаточно его увлажнить на 0,1%, как адсорбция аргона резко тормозится. Молекулы воды при низких температурах создают на адсорбенте своего рода полупроницаемую перегородку, непрístupную для аргона, но преодолеваемую кислородом и азотом. Подобным образом

удается модифицировать, т. е. изменять и регулировать отсеивающую способность цеолитов и в других случаях. Методом модификации удастся настраивать молекулярные сита так, чтобы они не принимали нежелательные примеси и беспренятственно оставляли то, что нужно.

Настраивают цеолиты на заданное разделение веществ, используя их способность к обмену катионами. Гранулы цеолита погружают в концентрированные растворы солей калия, магния, бария и др., или же таким раствором промывают цеолит на фильтре. В межрешеточные каналы кристалла входят катионы из раствора взамен катионов, уходящих в раствор. Этим достигается желаемое сужение или расширение каналов, поскольку «калибры» разных ионов неодинаковы. Ведь поперечник иона натрия равен 1,96, а лития 1,56 Å, кальция 2,12, а калия и бария 2,66 Å.

Используя эти средства и подбирая подходящие температуры, технологи расчленяют такие трудноразделимые смеси, как этан с пропаном, азот с водородом, гелий с неоном, аргон с неоном, азот с метаном, азот с углекислым газом и т. д. С успехом идет очистка нефтепродуктов и жидкого пропана от сернистых соединений. Общее признание находят цеолиты как осушители всевозможных газов и жидкостей (до 0,002% оставшейся влаги).

Уже давно используется природный натролит под техническим именем «пермутит». Это хороший умягчитель жесткой воды: отбирает у нее кальций и магний, отдавая взамен натрий. Теперь прибегают к более эффективному синтетическому аналогу натролита, лишь несколько видоизмененному. Отработанный пермутит регенерируется просто: гранулы промывают насыщенным

раствором поваренной соли, при этом натрий вновь поступает в полости, а кальций и магний уходят в фильтрат.

Бывают у цеолитов как будто и неожиданные применения. Вот несколько примеров.

В последние годы внедряется в практику остроумный способ предохранения инструментов, машин и их деталей от коррозии при перевозке и хранении. Под упаковочный материал тонким слоем насыпают порошок.

Этот защитный слой вбирает влагу, сероводород и другие корродирующие агенты из атмосферы. Сколько бы ни было поглощено влаги, порошок не набухает и не прилипает к металлу, оставаясь сухим на ощупь.

Существуют органические соединения, известные как хорошие катализаторы реакций или как эффективные вулканизаторы, усиливающие термическую и механическую прочность каучука и пластмасс. Для некоторых из них прямое использование в практике невозможно: одни чрезмерно летучи, другие ядовиты, третьи химически неустойчивы. Цеолиты открыли им дорогу в промышленность. Чтобы использовать их, полости цеолитовых зерен заполняются нужным веществом и адсорбционные силы замуровывают его достаточно надежно, до поры до времени. Далее «заряженный» веществом цеолит вводится в соответствующий объект, где при повышении температуры адсорбированные молекулы катализатора или вулканизатора постепенно, малыми дозами высвобождаются и тут же вступают в реакцию.

Последний пример. Для работы атомных реакторов, для хранения сжиженного гелия и азота, для многих других нужд требуется глубокий вакуум. Его получают сочетанием откачки воздуха с введением в разрежаемое пространство порошка активного сорбента, поглощаю-

щего остаточные газы и влагу. И здесь весьма эффективны синтетические цеолиты.

Первоначально появившись в химической и нефтяной промышленности, молекулярные сита проникают и в другие отрасли народного хозяйства.

КРИСТАЛЛЫ ПРИБОРОВ И АВТОМАТИКИ

ЧУДО-МИНЕРАЛ

Среди других минералов важное место занимает кварц — один из полиморфных видов кремнезема (двуокиси кремния) SiO_2 , а кремнезем — третий по распространенности в природе минерал. Существует множество его разновидностей, и это отражает разнообразие условий среды и способов образования его в природе. Все эти разновидности объединяются одним типом кристаллической структуры.

Кварц присутствует в множестве горных пород, и образовывался он в самых разнообразных условиях. В гранитах его зерна возникли при кристаллизации магмы, а в кварцитах и гнейсах он метаморфического происхождения. Великолепные друзья кристаллов горного хрусталя, дымчатого кварца и аметистов находят среди пегматитов или в отложениях гидротермальных растворов в жилах и пустотах.

Жилы и пустоты представляют собой природные клады разных прекрасно ограненных кристаллов, и в них часто обнаруживают кварц лучших сортов; прозвали их «хрустальными погребями», а на Урале «зано-рышами» — за сходство со звериными норами. Здесь

кварц выделился из гидротермальных растворов в условиях спада температуры и давления и наличия пустого пространства, благодаря чему кристаллы свободно развивались, не срастаясь в сплошную массу, как это случалось обычно.

Кварц образовывался и из терявших воду коллоидных осадков (гелей) гидратированного кремнезема, и при вулканических процессах.

Характерны для кварца двойникование, слабо выраженная спайность, раковинистый излом, стеклянный блеск. Плотность его 2,65, твердость 7. Впрочем, константы и физические свойства у отдельных разновидностей существенно различаются. Наряду с явнокристаллическими существуют скрытокристаллические разновидности, объединяемые в группу халцедона (агат, оникс, кремнь, сердолик и т. д.).

Обычный кварц желто-бурый (из-за примеси окислов железа) или молочно-белый (из-за тонких трещин и микровключений). Бесспорно, украшает семейство кварца горный хрусталь, высоко ценимый в технике и необыкновенно прозрачный.

В то же время в семейство кварца входят непрозрачные и полупрозрачные, разных цветов и оттенков разновидности. У ювелиров можно найти фиолетовый аметист, лимонно-желтый и золотисто-желтый цитрин, кроваво-красный сердолик, красновато-коричневый с мерцающим золотистым отливом авантюрин, серый или буроватый дымчатый кварц, прекрасные халцедоны, агаты, опалы.

Прежде чем продолжить рассказ о кварце, остановимся на его «родиче» — опале. Это также аморфный кремнезем, но связанный с различными количествами воды. Оттого записывают его формулу так: $\text{SiO}_2 \cdot n \text{H}_2\text{O}$.

При нагревании он постепенно теряет воду. Двумя способами — неорганическим и биогенным — шло его образование. С одной стороны, опал нарождался из гидротермальных растворов при относительно низких температурах. Он встречается в «миндалинах» вулканических пород, в отложениях горячих источников и гейзеров. Опал — типичный продукт выветривания.

Другие процессы привели к мощным напластованиям опала на дне морей. Мириады диатомовых водорослей составляют основную массу планктона. Отмирая, эти одноклеточные организмы в кремневых панцирях падают на дно, давая начало огромным массам опаловых отложений. В эти отложения также внесли свой вклад иглы губок и скелеты радиолярий. Но каким бы путем ни образовался опал, в конце концов он раскристаллизуется в халцедон, затем в кварц. В этом сказывается всеобщий закон постепенной перестройки аморфных тел в кристаллические.

Велик перечень применений опаловидных кремнистых осадков. Их вводят в состав цемента и растворимого стекла, в динамит, ими шлифуют и полируют металлы. Благодаря большой пористости опаловые породы используются как теплоизолирующие материалы, они идут на изготовление высокопористого кирпича. Через горную муку, приготовляемую размолот трепела и диатомита, фильтруют сиропы, ею очищают фруктовые соки и растительные масла, осветляют нефтепродукты.

Случается, что находят опалы с радужной игрой цветов. Употребляют их для художественных поделок, а лучшие образцы «благородного опала» считаются драгоценными камнями. Благородный опал на сухом воздухе теряет игру цветов, она восстанавливается после пребывания камня в воде,

На природный опал похож один из продуктов химической промышленности — силикагель (кремнегель) — высушенный гель кремнезема, довольно прочно связанный с 2—5% воды. Его стекловидные кусочки, прозрачные или молочно-белые, пронизаны несчетным числом ультрамикроскопических пор. В этом легко убедиться: приложите кусочек к языку — он присосется так, что вы оторвете его с усилием. Общая поверхность пор достигает 400 м² на 1 г силикагеля. Несмотря на такую пористость, силикагель может быть прозрачен, как стекло: размер его ультрапор меньше длины световых волн.

Силикагель получают неполной нейтрализацией соляной или серной кислоты раствором силиката натрия. Выпавший гель промывают и сушат в определенных условиях при температурах до 300°С.

Наряду с активированным углем и цеолитами, силикагель широко применяется для улавливания паров и обесцвечивания жидкостей. Им отбеливают керосин и нефтяные масла, сушат газы, улавливают бензол из коксовых газов, аммиак в холодильных машинах, пары растворителей в производствах лаков, резины и т. д. Важное применение находит силикагель как носитель катализаторов.

Химическая промышленность производит также скрытокристаллический гидрат кремнезема, названный белой сажей. Он применяется вместо сажи как наполнитель светлых и цветных резин для прочности. Этот белый порошок высокодисперсен: размеры его частиц колеблются в пределах 1—50 мк.

Везде можно встретить округлые и овальные кремневые камни. Кремень был первым и самым употребительным материалом для орудий труда. Для этого он достаточно тверд, вместе с тем легко окалывается. Из

кремня изготавливали первые виды оружия: вначале острые куски камня, а далее кремневые наконечники для копий и стрел. С кремнем связано начало ремесел, с него по существу начинается история техники. В поздний каменный век (неолит) кремневые орудия отесывались и шлифовались (с помощью кварцевого песка).

Эскимосы и жители Огненной земли, древние греки и римляне высекали огонь ударами кремня о кусок серного колчедана, позднее — о железо. Это был один из древнейших способов добывания огня. Кое-где он и сейчас живет.

Кремень и теперь широко используется. Он известен всем как точильный камень, на котором вручную затачивается и правится инструмент, а также как шлифовальный порошок. Правда, абразив это низкосортный: порошок быстро отрабатывается, а камень требует частой правки. Кремень употребляется и при изготовлении фаянса, глазури и эмали. Но вернемся к прозрачным разновидностям кварца.

Двадцать два века назад жил в Афинах философ Тиртам (Теофраст), который оставил много работ по ботанике и первый из дошедших до нас трактат о камнях. Там написано, что горный хрусталь — это переохлажденный лед, утративший способность таять.

Теофраст придумал горному хрусталу название «кристалл», что в переводе означает «сродный льду». Впоследствии словом «кристалл» стали выражать обобщенное понятие всех твердых тел упорядоченной внутренней структуры, а имеющее узкий смысл слово «хрусталь» появилось затем как его видоизменение.

Легенда, будто сильно замороженный или долго пролежавший в земле лед превращается в хрусталь, жила долго. Она попала в многотомную «Естественную исто-

рию» Плиния Старшего, много веков служившую авторитетным сводом естественных знаний, и удерживалась вплоть до XVII в.

Впрочем, некоторые основания для такого заблуждения были: в зной поверхность хрусталя прохладна, так как он хороший проводник тепла. В древнем Риме в богатых домах держали хрустальные шары, чтобы охлаждать о них руки в жаркое время.

Хрусталь бесцветен и прозрачен, как вода. Его кристаллы тригональной системы имеют прекрасную природную огранку. Недаром красота, чистота и прозрачность его кристаллов с давних пор служат в художественной литературе и фольклоре предметом сравнений и метафор. В известной всем сказке добрая волшебница награждает Золушку хрустальными туфельками.

Добывают горный хрусталь в упомянутых выше хрустальных «погребах» и «гнездах» среди кварцевых и пегматитовых жил и линз, а зачастую и в россыпях — продуктах разрушения этих жил¹. В Советском Союзе месторождения хрусталя имеются в Средней Азии, в Сибири, на Урале и в других районах. Крупнейшие в мире хрусталеносные месторождения находятся в Бразилии, на ее долю приходится до 70% мировой добычи горного хрусталя, пригодного для приборостроения.

Призмы, пластинки, линзы, клинья из горного хрусталя служат эталонами в ряде точных оптических приборов, они прозрачны для ультрафиолетовой области спектра с длиной волны до 2000 Å.

Прозрачная чистота и стеклянный блеск на гранях горного хрусталя не могли не привлечь внимания людей,

¹ К гнездам условно принято относить небольшие полости размером до 1 м³. Объем погребов значительно больше и в отдельных случаях достигает сотен кубометров.

и с незапамятных времен он служит поделочным материалом для прикладного искусства, художественной посуды в особенности. Тонко отработанные бусы и стрелы из горного хрусталя находят уже в раскопках неолита и бронзового века.

Своего расцвета обработка горного хрусталя достигла в Европе в XVI в. Из него изготовляли вазы, чаши, бокалы, скульптуры, печати и многое другое. Хрустальные изделия часто украшались эмалью. Из горного хрусталя делали очки и первые лупы. В дальнейшем он почти полностью был вытеснен из художественных ремесел искусной подделкой — хрустальным (свинцовым) стеклом, имеющим мало общего с кварцем. Зато кварцу нашлись такие новые применения, которые выдвинули его на первое место в ряде отраслей техники.

Кварцевый песок — один из основных видов сырья для варки любого стекла. Но если взять чистейший песок без примеси железа или мелкие обломки горного хрусталя и расплавить, то получается литой кварц — кварцевое стекло. Расплавлять его приходится в горшках из самых жаростойких материалов — двуокиси циркония или тория, — так как он плавится при температуре выше 1700° С.

Остывшее кварцевое стекло утрачивает кристалличность, но многие другие свойства кварца оно сохраняет. Так, оно прозрачно не только для видимого света, но пропускает и ультрафиолетовые лучи, которые обычное стекло задерживает. Это ценное качество используется в медицине для лечения «горным солнцем»: больного облучают ртутно-аргоновой лампой, имеющей оболочку из кварцевого стекла. Из оптического кварца — литого или натурального — изготовляют призмы для спектрографов, линзы для астрономических и других приборов.

Необыкновенна по своим свойствам химическая посуда из кварцевого стекла. Она обладает всеми достоинствами обычного стекла и, сверх того, устойчива к кислотам, выдерживает длительный нагрев до 1400°C и стойка к резким тепловым колебаниям. Эта посуда не трескается на голом огне, она остается невредимой, если раскалить ее докрасна и сразу погрузить в холодную воду. Причина этого в очень малой величине температурного коэффициента расширения кварца. Из кварцевого стекла делают выпарительные чаши для серной кислоты. Высокой точностью обладают кварцевые термометры; они лишены термической инерции, вызывающей у стеклянных термометров смещение точки нуля.

Необычно разнообразное применение кварца в науке и технике объясняется его разносторонними свойствами. Он тверд, упруг, тугоплавок и химически инертен — устойчив ко всем кислотам, исключая плавиковую. Он плохо проводит ток, оптически активен, вращает плоскость поляризации.

ПЬЕЗОЭЛЕКТРИКИ

Казалось бы, нет ни нужды, ни смысла искусственно получать минерал, которого так много в природе. Однако не случайно ученые и инженеры более полувека трудятся над тем, чтобы быстро выращивать крупные бездефектные кристаллы кварца. Причина этого станет понятной немного ниже.

Кварц нашел широкое применение в производстве динаса. Этот огнеупор содержит не менее 93% кремнезема и получается обжигом кварцевых пород при температуре $1430\text{—}1450^{\circ}\text{C}$ в течение нескольких дней. В результате обжига (в присутствии извести, как ускорителя

процесса) происходит перекристаллизация кварца в его полиморфные разновидности — тридимит и кристобалит. Эти минералы встречаются и в природе, но редко. Они обладают ценными качествами: при высоких температурах сростки их кристаллов выдерживают большую механическую нагрузку и чрезвычайно мало увеличиваются в объеме. Динасовый кирпич не изменяется и при температуре до 1700°C , им выкладывают своды промышленных печей, где высокие температуры не редкость.

Но самое важное свойство монокристаллов кварца используется относительно недавно. Обнаруженное в 1880 г. братьями Полем и Жаком Кюри, оно долгое время рассматривалось как физический курьез: при сжатии кварцевой пластины на ее поверхности появляются электрические заряды (рис. 15).

В чем сущность этого явления? Если из кварцевого кристалла вырезать в определенном направлении плоскопараллельную пластинку и поместить ее между двумя металлическими электродами, то при сжатии пластинки на электродах появятся равные по величине, но различные по знаку заряды. Меняя направление механической силы, — не сжимая, а растягивая пластинку, мы также получим электрические заряды, но обратных знаков: на том электроде, где при сжатии возникал положительный заряд, при растяжении появится от-

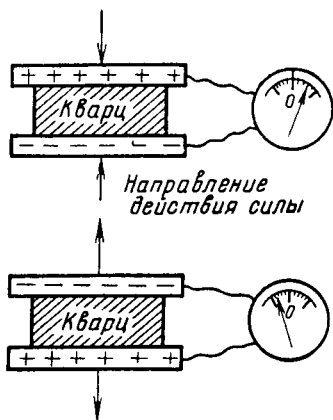


Рис. 15. Схема возникновения пьезоэлектричества.

рицательный, и наоборот. Наблюдается пропорциональность между силой сжатия или растяжения и величиной возникающих электрических зарядов. Это явление названо пьезоэлектричеством, что значит: электричество, возникшее от давления.

Разумеется, речь идет о необычайно малых сжатиях и расширениях. Прикладыванием напряжения в 100 в на каждый сантиметр толщины кристалла достигается изменение его размеров всего лишь на миллионные доли процента.

В 1881 г. Липпман предсказал, а братья Кюри экспериментально подтвердили, что пьезоэлектрический эффект обратим. Если к электродам на кварцевой пластинке подать от источника электричества заряды, то пластинка будет сжиматься или растягиваться в зависимости от знака зарядов на электродах. Под действием переменного тока кварцевая пластинка может совершать до нескольких миллионов колебаний в секунду, притом со строго постоянной частотой (число колебаний зависит от толщины пластинки).

Детальное изучение пьезоэффекта, начатое после первой мировой войны, позволило установить, почему он проявляется именно на кварце. Оказалось, что кварц обладает всеми данными, необходимыми для пьезоэлектрика. Его кристаллическая структура не имеет центра симметрии — такой геометрической точки, где пересекались бы все элементы симметрии, и, следовательно, обладает дипольным моментом. Кварц — диэлектрик, у него очень маленькая электропроводность.

Ныне известны сотни пьезоэлектриков, и перечень их возглавляет кварц благодаря своей высокой упругости в сочетании с химической и температурной устойчивостью. Как электромеханический преобразователь он

применяется во множестве устройств. Миллионы пьезопластинок ежегодно изготавливают для одних только передающих и принимающих радиоприборов, где они служат стабилизаторами частот электромагнитных колебаний. На радиостанциях кварцевые стабилизаторы частоты следят за постоянством длины волны, на которой идет передача. Чтобы работа была безукоризненной, их помещают в камеры, где температура строго постоянна. На телефонных и телеграфных станциях они играют роль фильтров, позволяющих вести по одному проводу десятки переговоров одновременно.

Одним из приборов с кварцевым стабилизатором частоты являются кварцевые часы. Это генератор электромагнитных колебаний, дающий сигналы определенной продолжительности, следующие один за другим через строго определенные промежутки времени. С помощью этих сигналов определяют время с точностью до стомиллионной доли секунды. Кварцевая пластинка в часах играет роль маятника; генератор, питающийся от электробатарей, возбуждает колебания пластинки.

Кристалл пьезокварца является «сердцем» резонатора. С помощью пьезокварца точно и быстро измеряют и громадные и малые давления — те, что развиваются при взрыве бомбы или выстреле в канале орудия и поднимают соки по стебельку цветка. При помощи пьезокварцевых пластин и линз улавливают, передают и записывают звуковые колебания всех родов. За это пьезокварц получил прозвище «поющего» и «говорящего» кристалла. Он помогает врачам выслушивать шумы в сердце человека, зондировать раны и производить операции.

При определенной частоте колебаний пьезокварцевая пластинка излучает ультразвуковые волны. Они идут

от корабля в воду и, отразившись от препятствия, возвращаются в уловитель — эхолот. Изобрел его в 1917 г. французский физик Поль Ланжевен, с этого и началось второе рождение кварца в технике.

На пьезоэлектрическом эффекте основаны приборы-эхолоты, с помощью которых моряки измеряют расстояние до дна, обнаруживают невидимые в темноте и тумане препятствия на пути корабля, подводные лодки и косяки рыбы в глубине океана. Пьезоэлектрик в гидрофоне позволяет не только улавливать, но и различать на слух очень слабые голоса рыб — после того, как они усилены электронными устройствами в миллионы раз. Когда из громкоговорителя раздаются звуки, напоминающие воробьиное чириканье, на рыболовецком судне спускают сети — идет сельдь. А звуки, напоминающие гудение, возвещают о ходе кильки.

Ультразвук быстро проникает в технику, быт, медицину. Он режет, сверлит и шлифует минералы и металлические детали, дробит горные породы и обнаруживает дефекты в металлических изделиях; паяет алюминий и диагностирует болезни; изготавливает эмульсии и суспензии, состаривает вино и т. д. Все это осуществляют пьезокристаллы, преобразующие электрическую энергию в механические колебания, и наоборот, порождающие ультразвук.

Бурно развивающаяся пьезоэлектрическая техника давно ощущает нехватку минерального сырья: ведь используется не любая разновидность кварца, а только бездефектные кристаллы горного хрусталя и его дымчатых разновидностей. Они должны быть самого высокого качества — без двойников, пузырьков, трещин, включений и внутренних неоднородностей, а размером не менее $12 \times 12 \times 1,5$ мм. Из такого «моноблока» выходит одна

пьезопластинка, которую вырезают алмазной пилой. Большие кристаллы встречаются редко, да и годно к производству не более 20% их объема, обычно же 5% и меньше, остальное уходит в отходы.

Пластинки шлифуют, и затем на большие противоположные поверхности наносят электроды для подведения энергии. Для многих целей требуются моноклоки значительно больших размеров.

Как правило, пьезокварц находят в виде отдельных небольших кристаллов или их сростков, поэтому он очень дорог: он ценится лишь немного ниже золота, а в изделиях даже дороже. Крайне редки находки очень крупных кристаллов, да и редко встречается такое месторождение, запасы которого превышают тонну пьезокварца в моноклоках.

Теперь понятно, почему стали проводиться исследования по синтезу пьезокварца. Долгое время не удавалось выращивать бездефектные монокристаллы достаточно больших размеров. В начале текущего века итальянец Специа вырастил кристаллики кварца длиной в несколько миллиметров; при этом опыт продолжался около 6 месяцев, и повторить его не удалось самому Специа. Лишь сравнительно недавно ценой больших усилий были разработаны способы, пригодные для промышленного получения больших кристаллов.

Сущность метода такова. Специальный резервуар — автоклав, способный выдерживать при повышенных температурах большие давления, заполняют на три четверти водным раствором соды (Na_2CO_3). В нижней части автоклава помещают дробленый кварц, непригодный к использованию, а в верхнюю зону автоклава подвешивают на раме кристаллики чистого кварца. Они определенным образом нарезаны (в виде пластинок),

чтобы их рост происходил в требуемом кристаллографическом направлении.

Автоклав герметически закрывают, и нагревают раствор в нем так, чтобы в нижней части автоклава температура достигала 350—400° С, а в верхней части, где расположены зародышевые кристаллы, температура была ниже на 15—20° С. Расширяясь при нагреве, раствор полностью заполняет автоклав и развивает давление порядка нескольких сот атмосфер. За счет конвекции происходит непрерывная вертикальная циркуляция раствора. Растворимость кварца в соде тем больше, чем выше температура. Поэтому раствор образовавшегося силиката натрия оказывается пересыщенным вверху, у затравочных кристаллов, и кристаллы начинают расти. Дробленый кварц, который находится на дне автоклава, постепенно растворяется, пополняя убыль кремния в растворе по мере кристаллизации кварца в верхней зоне.

Растут кристаллы кварца со скоростью 0,2—1,5 мм в сутки; затравочные кристаллики за несколько недель превращаются в большие сверкающие кристаллы весом в несколько сот граммов. Практически не возникает необходимости выращивать кристаллы весом более 2—3 кг. Размеры и вес кристаллов зависят от длительности цикла выращивания, от площади затравочных кристаллов и прочих условий.

По качеству синтетический кварц не уступает природному пьезокварцу. Благодаря ориентированному росту кристаллов на зародышах при распиловке искусственного кварца на пьезопластинки получается мало отходов. В Советском Союзе промышленная технология выращивания кварца разработана во Всесоюзном научно-исследовательском институте синтеза минерального сырья. Наряду с пьезокварцем освоен выпуск окрашен-

ных в синий, зеленый, желтый и бурый цвета разновидностей синтетического кварца. Они широко используются как полудрагоценный материал в ювелирной промышленности.

В качестве пьезопластинок могут быть использованы и другие вещества: этилендиаминтартрат, калий-натрий виннокислый, дигидрофосфат аммония, титанат бария и др. Эти вещества дешевле кварца, их кристаллы выращиваются весом до килограмма и более, и по силе пьезооптического эффекта они превосходят кварц. Но у большинства из них имеются и серьезные недостатки: малая стабильность в работе и малая механическая прочность, большая чувствительность к изменению влажности воздуха, низкие температуры плавления и др. Где нет контакта с водой и нет воздействия высоких температур и давлений, названные недостатки не помеха.

За последнее десятилетие синтезированы новые разновидности кремнезема. В 1953 г. Л. Коэс получил прозрачный и бесцветный кремнезем плотности 3,01, нагревая смесь метасиликата натрия и двузамещенного фосфата аммония до 750°C под давлением 35 тыс. ат. Эта модификация, названная коэситом, не только тяжелее кварца на 12%, но и прочнее его химически и механически: на коэсит не действует плавиковая кислота даже при нагревании.

В 1961 г. советский ученый С. М. Стишов на установке Л. В. Верещагина получил еще одну модификацию, подвергнув кварц и аморфный кремнезем воздействию высокого давления и нагрева. При давлении в 115—145 тыс. ат и температуре около 1500°C возникли игольчатые и пластинчатые кристаллики размером до 0,5 мм. Твердость кристаллов оказалась близка к твердости корунда, а плотность 4,35—на 65% больше

плотности кварца! Высок у них и показатель преломления. Исследования показали, что стишовит — чистый кремнезем, но с иной, чем у кварца, кристаллической структурой. Она такая же, как у рутила; каждый ион кремния окружен тут шестью ионами кислорода.

Успешное синтезирование новых разновидностей кремнезема натолкнуло ученых на мысль, что они встречаются в природе там, где были условия для их образования. Действительно, группой американских ученых были найдены и коэсит и стишовит среди песчаников в стенах метеорного кратера в штате Аризона (США), подвергшихся колоссальному давлению и разогреву в результате взрыва при падении на Землю гигантского метеорита.

СЕГНЕТОЭЛЕКТРИКИ

Лет около трехсот назад французский провинциальный аптекарь Поль де Сеньет занимался поисками новых лекарств. Как-то он собрал со стенок винной бочки горсть кристаллов, осевших при брожении виноградного сока, растворил их, обработал содой, и на дно охлажденной колбы выпали новые кристаллы — крупные и бесцветные.

Неизвестно, какие мотивы побудили Сеньета рекламировать «сеньетову соль» (у нас принято говорить «сегнетова соль») как чудодейственное средство почти от всех болезней. Нашлись легковерные люди, и потянулись паломники в городок, где жил аптекарь, за универсальным лекарством. Слава Сеньета и его соли росла. Со временем, однако, секретом изготовления соли овладели другие аптекари, а далее выяснилось, что никаким особым лечебным действием она не

обладает. Соль была забыта, оставшись лишь в перечне слабительных средств.

Второе рождение сегнетовой соли произошло в физике. Еще братья Кюри отметили, что она является одним из пьезоэлектриков, и, когда появилась нужда в них, соль стали использовать, но в определенных сферах. Как пьезоэлектрик эта соль — калий-натрий виннокислый $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ — имеет недостатки: она легко растворяется в воде и уже при $70\text{--}80^\circ\text{C}$ растворяется в собственной кристаллизационной воде.

У сегнетовой соли выявилось еще одно удивительное свойство. Американский физик Д. Андерсон установил, что она диэлектрик особого рода, отличный от обычных диэлектриков — слюды, кварца, фарфора, стекла. У нее наблюдается самопроизвольная электрическая поляризация, устойчивая и без воздействия внешних электрических сил. Величина самопроизвольной поляризации у сегнетовой соли во много раз больше, чем величина наведенной поляризации у обычных диэлектриков.

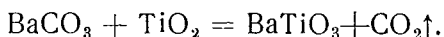
Это явление, названное сегнетоэлектричеством, впервые детально исследовали И. В. Курчатов и П. П. Кобеко. Оказалось, что в элементарных ячейках кристаллической структуры соли центры тяжести электрических зарядов не совпадают, отсюда и самопроизвольная поляризация. Она исчезает выше определенной температуры (точки Кюри), при которой кристаллическая структура переходит в другую модификацию, и сегнетоэлектрик становится обычным диэлектриком. У сегнетовой соли верхняя точка Кюри лежит низко, всего при $+24^\circ\text{C}$.

Большие монокристаллы сегнетовой соли нетрудно выращивать из насыщенного водного раствора на за-

травке. Обнаружили, что монокристаллы можно заменить текстурами, т. е. скоплениями мелких кристаллов, имеющих одинаковую ориентировку. Изготавливают текстуру так. На гладкую металлическую пластину кистью наносят расплав сегнетовой соли таким образом, чтобы застывшие игольчатые кристаллики расположились в одном направлении.

Были найдены и другие сегнетоэлектрики. Практически наиболее важен среди них титанат бария, открытый в 1944 г. группой советских физиков во главе с Б. М. Вулом. По внешнему виду титанат бария напоминает обожженную глину. Это желтовато-белая масса из сцементированных кристалликов. Он нерастворим в воде и механически прочен. В недрах земли его не найдено, хотя его ближайший родственник — титанат кальция (перовскит) — довольно распространен. Получают титанат бария способом, напоминающим получение керамики.

Смесь углекислого бария и двуокиси титана обжигают при температуре около 1400°С:



Одиночные кристаллы получают из обожженной массы после растворения ее в расплавленном хлористом барии. Если медленно охлаждать расплав, то на его поверхности выделяются совершенно однородные монокристаллы титаната бария длиной в несколько миллиметров.

По силе пьезоэлектрического эффекта титанат бария почти в сто раз превосходит кварц, а элемент из него обходится дешевле кварцевого; керамическим пьезоэлементам из титаната бария можно придать любые формы и размеры, в них удобно вплавляются се-

ребряные электроды. Вот почему элементы из титаната бария быстро завоевали популярность в радиотехнике; их применяют и для выявления дефектов в металлах и металлических изделиях с помощью ультразвука, и для измерения давлений. Титанат бария генерирует ультразвук. Теперь это важнейший соратник кварца.

Кристаллы титаната бария мелкие, но это затруднение обходят при изготовлении пьезоэлементов, прибегая к особому рода текстуре. Размолотый порошок титаната бария прессуется в требуемую для пьезоэлемента геометрическую форму — цилиндр, призму, диск и т. п. Элементы обжигают и помещают в термостат, под электрическое поле напряженностью 0,5—0,8 кв/мм. Здесь образцы вначале нагревают немного выше точки Кюри, затем медленно, в течение нескольких часов охлаждают до 20°С. Под воздействием внешних электрических сил происходит ориентированная поляризация зарядов в спекшихся кристалликах — положительных в одну сторону, отрицательных в другую. Такая упорядоченная поляризация при охлаждении как бы замораживается, и получается прочный керамический пьезоэлемент, действующий как монокристалл.

У сегнетоэлектриков есть еще одно важное свойство, присущее только им. У них диэлектрическая проницаемость в сотни раз выше, чем у обычных диэлектриков. А чем она выше, тем больше емкость конденсатора, оттого в этой области электротехники титанат бария как диэлектрик внес переворот. Из него изготовляют миниатюрные конденсаторы с малой площадью электродов. Емкость его в 600 раз больше, чем бумажного конденсатора тех же размеров, и возрастает еще в 10 раз, если конденсатор нагреть до 120°С. Из него же

изготавливают емкостные «нелинейные» конденсаторы, заменяющие в некоторых случаях вакуумные лампы. Для опытных установок по управляемым термоядерным реакциям очень кстати пришлось батарея малогабаритных титанатовых конденсаторов. Они накапливают электричество для мощного импульса, вызывающего плазменный разряд.

При высоких частотах тока сегнетоэлектрики находят применение в качестве стабилизаторов напряжения. Они используются также в умножителях частот тока и в качестве диэлектрических усилителей радиосигналов вместо радиоламп.

Перспектива применения сегнетоэлектриков в качестве «электрической памяти» в электронно-вычислительных машинах очень заманчива. Здесь они придут на смену тяжелым и громоздким магнитным материалам — ферромагнетикам, с которыми имеют общие черты. «Электрическая память» является главной частью машины, она фиксирует прохождение и знак электрических импульсов, сохраняет эти сведения и по требованию передает их другим частям машины. Способность сегнетоэлектриков запоминать вытекает из различной их реакции на знак импульса.

Что даст такая замена? Она позволит в тысячу раз уменьшить объем запоминающих элементов и еще в большей мере сократить расход энергии (до уровня расхода на обычную электролампочку). Можно будет заменить все электронные лампы в вычислительной машине полупроводниковыми элементами. Пока что этому препятствуют трудности, главным образом связанные с изменчивостью характеристик сегнетоэлектриков в зависимости от величин температуры и напряжения.

ПРОЗРАЧНЫЕ ДЛЯ НЕВИДИМЫХ ЛУЧЕЙ

В первой половине XVI в. в горнорудных районах Чехии и Саксонии врачевал немец Георг Бауэр, присвоивший, как было тогда принято в ученном мире, второе, латинское имя — Агрикола. Он так увлекся профессией своих пациентов, что забросил медицину и занялся минералогией, горным делом и металлургией. Полученные обширные знания не мешали ему, однако, придерживаться алхимических взглядов и считать, что минералы — это «загустевшие соки земли». Зато написанные Агриколой практические руководства более двух веков были настольными книгами для мастеров горного дела и металлургии.

Агрикола впервые описал минерал фтористый кальций CaF_2 . Этот минерал, добавленный к рудам, ускоряет их плавление и делает шлаки текучими, и Агрикола назвал его «флюоритом»: от латинского «флюо» — теку. Второе его название — плавиковый шпат¹.

Этот минерал кубической системы, он хрупок и имеет малую твердость (по шкале Мооса 4); даже осколок стекла его царапает. Кристаллическая структура флюорита типична для многих солей. Чтобы уяснить, как построена элементарная ячейка структуры (рис. 16), представьте себе куб, разделенный на 8 равных кубов. В вершинах большого куба и в центре каждой его грани разместились ионы кальция (Ca^{2+}), а в центрах малых кубов — ионы фтора (F^-). В элементарной ячейке каждый ион кальция окружен 8 ионами фтора, а каждый ион фтора — 4 ионами кальция.

¹ Ш п а т а м и (от немецкого «шпальтен» — раскалывать) называют минералы, обладающие совершенной спайностью и не имеющие металлического блеска.

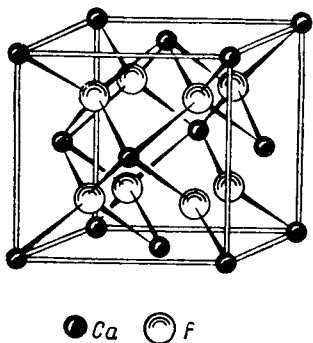


Рис. 16. Структура флюорита.

Природа щедро одарила флюорит: вряд ли найдется другой минерал с такой богатой палитрой красок и оттенков и с такой великолепной гаммой цветного свечения, возникающего при действии всех видов энергии — даже механической и тепловой. Совершенно чистый фтористый кальций прозрачен и бесцветен, однако такой флюорит встречается редко. Обычно он имеет яркую фиолетовую или зеленую окраску, встречается и других цветов: желтый, пурпурный, белый, розовый, красный, буро-коричневый, но гораздо реже.

В одном и том же кристалле для флюорита характерно неравномерное распределение цветов, различно окрашенные слои сменяются чуть не через каждый сантиметр, а то и чаще. Встречается и пятнистая окраска. Светящиеся в темноте, а на свету играющие радужным переливом кристаллы некоторых месторождений являют волшебное зрелище. Они-то и дали пищу старинным легендам о светящихся в ночи камнях. Плиний писал о некоем хризоламписе, встречающемся в Эфиопии, днем бесцветном, а ночью огненным. Это был, надо думать, люминесцирующий флюорит.

Окраска большинства кристаллов ослабевает или вовсе исчезает при нагревании до 100—300°C, а иной раз для этого достаточно дневного освещения (извлеченные на поверхность зеленые кристаллы флюорита из неко-

торых месторождений становятся фиолетовыми). Однако окраска появляется снова, если обесцвеченный кристалл поместить под рентгеновы лучи. Это же облучение превращает зеленый флюорит в розовый. Облученный радием бесцветный флюорит становится синим, а если после облучения подвергнуть его сильному давлению, то он приобретает фиолетовую окраску. Так же меняется окраска под действием электрических разрядов.

Если кристалл флюорита (зеленый) рассматривать в темной комнате в направленном пучке света, то он испускает голубоватое сияние. Это свечение практически мгновенно затухает после прекращения облучения. То же наблюдается у большого числа веществ, и так как это явление впервые изучалось на флюорите, то оно получило название флюоресценции. В катодных и ультрафиолетовых лучах флюорит дает яркое фиолетовое, синевато-зеленое, реже красноватое свечение.

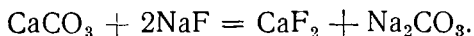
При нагревании все разновидности флюорита начинают светиться различными цветами (термолюминесценция), причем одним кристаллам требуется сильный нагрев, а другие достаточно взять в руку. Бывает, что свечение появляется при давлении на кристалл (триболюминесценция). Во многих случаях кристаллы продолжают какое-то время сиять и после прекращения облучения, это явление названо фосфоресценцией («послесвечение»).

Оказывается, окраска и люминесценция тесно связаны между собой и вызываются примерно одними и теми же причинами. На первом месте здесь стоят примеси. Особый интерес вызывают «малые» примеси — урана и редкоземельных элементов, а также коллоидных частиц, вкрапленных в кристаллы флюорита. Например, примесь европия обуславливает синюю

окраску флюорита, а самария — зеленоватую. Люминесценция вызывается и действием радиоактивности, и переходами электронов из возбужденных неустойчивых состояний в стационарные (у европия, эрбия, иттербия, например). Нередко окраску флюориту придают примеси углерода, солей марганца и железа.

Значительна роль и дефектов в кристаллах, создающих центры окраски и свечения.

В земной коре находят сплошные кристаллические массы флюорита и — намного реже — отдельные, хорошо выраженные кубы, октаэдры и их сростки — друзы. Наиболее значительные месторождения образовались из гидротермальных, не очень горячих растворов. В жильных телах, в гнездах и погребках по соседству с кварцем часто находят превосходные кристаллы флюорита. Местами известняковые массивы под действием фторидсодержащих вод постепенно преобразовались во флюоритовые. Схема реакции:



Используется флюорит на металлургических заводах в качестве флюса, химики производят из него плавиковую кислоту и фтористые соли. Его добавляют в стекла и эмали, чтобы придать им опаловый и молочно-белый цвета. Из ярко и красиво окрашенных кусков изготавливают художественные изделия — вазы, письменные приборы, отделывают каминные и др. Чтобы сделать этот хрупкий материал более прочным, его предварительно проваривают в прозрачных смолах, удаляющих газовые включения и заполняющих пустоты и трещинки.

Существует и такой сорт флюорита, в котором испытывается острая нужда, а встречается он в природе очень редко и понемногу. Это — оптический флюорит.

Оптический флюорит обладает особыми свойствами, весьма ценными в специальной оптике. Известно, что даже лучшие оптические стекла хорошо пропускают световые лучи только видимой части спектра. Поэтому они непригодны для приборов, работающих в ультрафиолетовой и инфракрасной зонах. Из всех материалов только флюорит (да еще фтористый литий) прозрачен для широкого диапазона длин волн (от 0,125 мк до 9,5—10 мк). К этому добавляются водоустойчивость, отсутствие двупреломления лучей, низкий показатель преломления и малая дисперсия видимого света (т. е. красные лучи преломляются во флюорите почти под тем же углом, что и фиолетовые).

Из оптического флюорита делают призмы, линзы, окошки к вакуумным спектрографам, монохроматорам, светофильтрам и прочим приборам, принимающим инфракрасные и ультрафиолетовые лучи. Фотоаппаратами с флюоритовыми линзами можно производить съемки в темноте и тумане. Эти линзы устраняют хроматическую и сферическую аберрацию в объективах микроскопов.

Как и рубин, флюорит используется в квантовой радиофизике. П. П. Феофилов и Л. Н. Галкин показали, что кристалл флюорита может служить генератором мощного остронаправленного пучка инфракрасного излучения с длиной волны 2,49 мк. Излучателями сверхкоротких радиоволн являются ионы урана, рассеянные в кристалле флюорита. Кристалл обтачивают в форме цилиндра с отполированными и посеребренными основаниями. Одно из оснований, полупрозрачное, пропу-

скает пучок инфракрасных лучей, генерируемых при круговом облучении цилиндрика мощной импульсной лампой. Подобно рубину, флюоритовый кристалл играет роль резонатора, в котором под действием яркого света возбуждаются ионы. Он может использоваться в качестве генератора волн.

ПРИРОДНЫЙ ЗАМЕНЯЕТСЯ ИСКУССТВЕННЫМ

Разведчики недр всех континентов ищут оптический флюорит. Он ценится буквально на вес золота. Отдельные кристаллы можно обнаружить на поверхности пластов сплошного флюорита или в их пустотах, но самостоятельные месторождения крупных и безукоризненных кристаллов встречаются редко. Главная же беда в том, что они небогаты: обычно месторождение сразу же после его открытия вырабатывается самими геологоразведчиками.

Чтобы добыть и вывезти оптический флюорит не повредив кристаллы, приходится прибегать к особым методам работы. Вход в гнезда пробивают медленно, с длительными перерывами; это позволяет кристаллам постепенно переходить к температуре и влажности окружающей среды. При резком переходе хрупкие кристаллы, имеющие микроскопические газовые включения, растрескиваются, теряют всякую ценность. Кристаллы извлекают вручную с большими предосторожностями, их тотчас закрывают брезентом, если почва холодная или сырая, и на воздух выносят не сразу. Любой неверный удар может испортить кристалл.

Как-то в горах Средней Азии группа советских геологов во главе с В. И. Соболевским обнаружила грот на высоте 3 тыс. м от уровня моря, стены которого

были усеяны сверкающими кристаллами оптического флюорита невиданной ранее крупности и идеального качества. Чтобы войти в грот, пришлось спускаться на веревках по отвесной скале. Так было доставлено несколько тонн флюорита высшего качества. Здесь была друза, весившая около 200 кг; на ней сидело более ста штук совершенно прозрачных, чуть голубоватых кристаллов. Отдельные кристаллы весили 4, 10, а один даже 24 кг.

Горная промышленность не успевает удовлетворять потребности техники в оптическом флюорите. Это побудило исследователей усилить поиски методов синтеза. Полученные результаты позволили к середине 50-х годов осуществить промышленное получение оптического флюорита.

Метод, разработанный советскими учеными И. В. Степановым и П. П. Феофиловым, основан на процессе выращивания монокристаллов из расплава в вакууме ($2-5 \cdot 10^{-4}$ мм рт. ст.). Вакуум ограждает флюорит от распада под воздействием атмосферной и адсорбированной влаги, что вызывает помутнение кристаллов образующейся окисью кальция.

Технический флюорит при нагревании до 300°C раскалывается на мельчайшие осколки и затем очищается химическим путем (иногда берут кристаллики, осажденные из расплава фтористого кальция). Сырье загружают в тигель из молибденовой жести или графита, добавив 0,25% фтористого свинца, чтобы устранить следы окиси кальция. При температуре плавления фтористого кальция (1378°C) окись свинца и избыточный фтористый свинец полностью удаляются.

Тигель помещают в печь малой емкости, имеющую две камеры — верхнюю и нижнюю. Вначале он находит-

ся в верхней, более горячей камере, которая медленно разогревается до полного расплавления фтористого кальция (появляющийся газ удаляется). Далее тигель с расплавом опускают со скоростью 10 мм/ч с помощью автоматического привода в нижнюю камеру, где идет медленный рост кристалла при падающей до 800°С температуре. Последующая операция — отжиг монокристалла для устранения внутреннего напряжения — производится в специальной печи при 1100°С. В завершение содержимое тигля медленно охлаждают до комнатной температуры.

Выращенный кристалл извлекают, слабо ударяя перевернутым тиглем по столу. Так получают кристаллы весом до 800 г и более.

От природных кристаллов искусственные выгодно отличаются тем, что не растрескиваются при нагревании и по оптическим свойствам почти не уступают природным. Однако вначале было не так. Образцы синтетического флюорита были хуже природных в самом главном: ультрафиолетовые лучи они пропускали в меньшем диапазоне волн, чем природные. Кроме того, зачастую они имели густую красно-фиолетовую окраску и все кристаллы люминесцировали. Очевидно, они имели структурные дефекты, дающие окраску. Встал вопрос, как их устранить.

Вспомнили, что природный флюорит всегда содержит примесь редкоземельных элементов. Их ионы, предположили ученые, захватывают блуждающие в кристалле электроны и делают кристалл прозрачным для ультрафиолетовых лучей. Опыты подтвердили догадку. Внесение в шихту фторидов редких земель, а также графитового порошка для создания восстановительной среды ликвидировало оптические дефекты.

В основном так же выращивают монокристаллы фтористого бария BaF_2 и фтористого лития LiF . Как оптически проницаемые материалы, они стоят в одном ряду с флюоритом. Они так же водоустойчивы. Первый уступает флюориту в прозрачности к коротковолновым участкам ультрафиолетового спектра, зато пропускает более широкий участок инфракрасных лучей, а фтористый литий — наоборот. Тот и другой получают только искусственным путем — в земной коре их не находят.

Не сразу удалось наладить производство оптических кристаллов этих солей. Их качество лишь тогда стало удовлетворять требованиям, когда научились получать исходные материалы высокой степени чистоты; даже мизерные примеси обесценивают их.

МЕРЦАЮЩИЕ КРИСТАЛЛЫ

Более трех столетий назад в итальянском городе Болонье проживал башмачник Качьяроли. Тачая обувь, он зарабатывал на жизнь, а в свободное от работы время усердно занимался алхимическими опытами. Как-то он попытался выделить философский камень из кусков барита, добытых им в окрестностях Болоньи, нагревая их и обрабатывая реактивами. Попытка оказалась тщетной, зато Качьяроли заметил, что с наступлением темноты прокаленный и остывший минерал (он превратился в сернистый барий) излучает зеленоватый свет. Физическая сущность этого явления была вскрыта значительно позднее.

Теперь известно, что минералы люминесцируют вследствие поглощения ими какого-либо вида энергии извне. При этом атомы или ионы в кристаллической структуре возбуждаются, что выражается в переходе

электронов на более высокие, но неустойчивые энергетические уровни. Очень скоро электроны возвращаются в нормальное (равновесное) состояние, и при этом поглощенная энергия освобождается в виде света — в одних случаях видимого, в других невидимого (ультрафиолетовое или инфракрасное излучение). Словом, люминофоры (вещества, люминесцирующие под действием различного рода энергий) преобразуют тот или иной вид энергии в световую энергию.

Природа знает люминофоры разных видов. Сахар, например, дает люминесцентную вспышку при сильном ударе, а радиолюминофоры способны преобразовывать невидимые радиоактивные лучи в видимые. Каждый из люминофоров имеет свою узкую «специальность», отзываясь мгновенными вспышками холодного света — сцинтилляциями — на ядерное излучение определенного вида. К сцинтилляторам относятся минерал шеелит, галогениды щелочных металлов и некоторые органические вещества: антрацен, стильбен, нафталин, толан и др.

В честь шведского химика Шееле назван шеелитом минерал, представляющий собой вольфрамат кальция CaWO_4 . В природе он не так уж редок, входит в состав руд, из которых получают тугоплавкий металл вольфрам и его соединения. Кристаллизуется шеелит в тетрагональной системе; часто находят сдвоенные у оснований пирамид кристаллы (дипирамиды). В чистом виде бесцветный, с алмазовидным блеском, он обычно окрашен примесями в серые и желтоватые тона.

Сравнительно недавно синтез шеелита мало кого интересовал. Почти нерастворимый в воде, он легко получается осаждением при реакции двойного обмена водных растворов вольфрамата натрия и соли кальция.

Но начиная с 1950 г. стали синтезировать шеелит в лабораториях ряда стран. Обнаружилось, что шеелит чувствительно реагирует на γ -излучение радиоактивных веществ; это выражается в кратковременных голубоватых сцинтилляциях. Каждому падающему γ -кванту отвечает вспышка длительностью в шесть миллионных долей секунды. Голубую люминесценцию дает шеелит также в ультрафиолетовых и рентгеновых лучах.

Любого типа сцинтилляционный счетчик содержит «окно» из сцинтиллятора. Чувствительный фотоэлемент, помещенный за этим окном, реагирует на каждую вспышку: в цепи появляется слабый импульс электрического тока. При помощи радиотехнического устройства — фотоэлектронного умножителя — этот импульс усиливается в миллионы раз и, в конце концов, преобразуется в видимый или слышимый сигнал, который на выходе фиксируется.

Современные сцинтилляционные счетчики обладают высокой чувствительностью, позволяют различать виды излучения, измерять энергию падающих частиц, регистрировать тысячи сцинтилляций в секунду на самопишущих осциллографах и других приборах.

В наше время это наиболее эффективные счетчики ядерных излучений. Они используются в медицине и в научных исследованиях, при поисках полезных ископаемых. С их помощью устанавливают степень радиоактивного загрязнения почвы, воды, воздуха, всевозможных предметов.

Шеелит обладает необходимыми для сцинтиллятора качествами. Его плотность и механическая прочность достаточно высоки, он химически инертен, устойчив к теплу и влаге, высвечивает с ничтожной инерцией. Однако не всякий кристалл шеелита для данной цели

пригоден. Сцинтилляции дают лишь химически чистые, прозрачные и хорошо ограненные монокристаллы, имеющие объем не менее $0,5 \text{ см}^3$. Такие кристаллы в природе чрезвычайно редки, а в крупных скоплениях и вовсе не встречаются.

Встал вопрос, как получить шеелит требуемых размеров и качества. В конце концов оказались отобранными и внедренными в практику два метода получения шеелита: 1) бестигельное плавление в пламени по методу Вернейля-Попова и 2) из расплава в тигле методом медленного охлаждения.

С первым методом мы ознакомились при описании синтеза рубина и других разновидностей корунда. Исходное сырье — мелкокристаллический спектрально чистый вольфрамат кальция, т. е. при анализе даже чувствительным спектральным методом в нем не обнаруживают примесей. В виде тонко измельченной пудры вольфрамат кальция в смеси с 4—10% вольфрамового ангидрида равномерно сыплется в пламя кислородно-водородной горелки, откуда расплавленная смесь попадает на огнеупорный стержень, либо на затравку из того же вещества. Вольфрамовый ангидрид частично улетучивается в результате термического распада вольфрамата, поэтому его приходится добавлять, иначе получают мутные кристаллы.

Так наращиваются прозрачные були и стерженьки длиной до 120 мм и диаметром до 4 мм.

Еще лучшего качества кристаллы получают по второму методу, о котором речь шла при описании синтеза слюды.

Конический платиновый или молибденовый тигель со спектрально чистым вольфраматом кальция помещают в высокотемпературную печь сопротивления, где веще-

ство нагревается до 1625°C — выше точки его плавления. Тигель с расплавом очень медленно и, главное, с определенной скоростью изменения температуры опускается через печное пространство. Для этой цели печь оборудована специальным механизмом. Кристаллизация происходит в процессе опускания тигля со скоростью 3 мм в час. Температура массы, по мере выхода тигля из сильно нагретой зоны, уменьшается на 25° , а затем на 40° в час. Даже такое медленное охлаждение не спасает большую часть кристаллов от растрескивания, но осколки имеют нужную величину.

В счетчиках, кроме шеелита, используются и сцинтилляторы из иодистых, бромистых и фтористых соединений щелочных металлов. Время высвечивания у иодистого натрия составляет только $3 \cdot 10^{-7}$ сек, а у фтористого цезия даже $5 \cdot 10^9$ — сек. Кристаллы почти всех щелочных галогенидов находят применение и в приборах ультрафиолетовой и ахроматической оптики. Большие залежи галогенидов известны у нас на Урале, в Германии и других странах, однако сцинтилляторами и в оптике могут служить только синтетические кристаллы галогенидов.

Для некоторых целей необходимы одиночные кристаллы диаметром до 250 мм и высотой до 100 мм, каких не бывает в природе. Природные кристаллы, кроме того, не имеют такой степени чистоты, какая обязательна для сцинтилляторов. Так, в иодистом натрии общее содержание активно вредных примесей не должно превышать $5 \cdot 10^{-4}\%$. К тому же, чтобы стать хорошими сцинтилляторами, щелочные галогениды нуждаются в добавке примеси активатора — иодистого таллия, который вводится в процессе выращивания кристаллов.

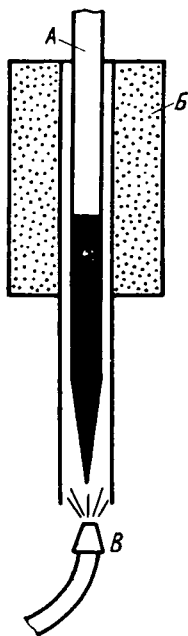


Рис. 17. Схема прибора Обреимова—Шубникова для выращивания монокристаллов легкоплавких солей из расплавов:

А—кварцевая трубка; Б—печь;
В—насадка.

Выращивают эти кристаллы из расплавов солей, полученных химическим путем. Основное внимание уделяется тому, чтобы вырастали вполне однородные одиночные кристаллы, а не агрегаты из них. Для этого разработаны специальные методы.

Кристаллы сравнительно легкоплавких солей, в частности бромистого и иодистого лития (температуры плавления 547°C и 446°C), выращивают по методу Обреимова—Шубникова (рис. 17). Кварцевую трубку А с оттянутым концом заполняют веществом и помещают вертикально в печь Б. После того как вещество расплавилось, откачивают воздух из трубки и запаивают ее. Суженную часть трубки охлаждают струей холодного воздуха из насадки В. Как только расплав в капилляре отвердеет, выключают печь и оставляют трубку в медленно остывающей печи до окончательной кристаллизации.

Как растет тут кристалл? В первый момент в капилляре может возникнуть множество зародышевых кристаллов, но по мере их взаимного соприкосновения рост прекращается. В оттянутом конце капилляра выживает и продолжает расти лишь один: происходит своеобразный геометрический отбор—выживает тот кристалл, который растет быстрее из-за благоприятной ориентировки осей.

Монокристаллы более тугоплавких солей выращиваются методом Киропулоса. Тигель с веществом помещают в печь (рис. 18), где поддерживается температура немного выше точки плавления вещества. В расплав опускается на небольшую глубину охладитель, играющий роль центра кристаллизации,— металлическая пробирка с двойными стенками. После появления твердого нароста на конце охладителя его приподнимают так, чтобы кристалл постоянно касался расплава. Здесь кристаллические зародыши также быстро подавляются, за исключением одного. Разрастаясь, он принимает форму, близкую к полушарию, и кристалл растет быстро и совершенно свободно, не прикасаясь к стенкам тигля. За сутки выращивают кристаллы весом в несколько килограммов и диаметром до 30—40 см. Из них вырезают нужные оптические детали.

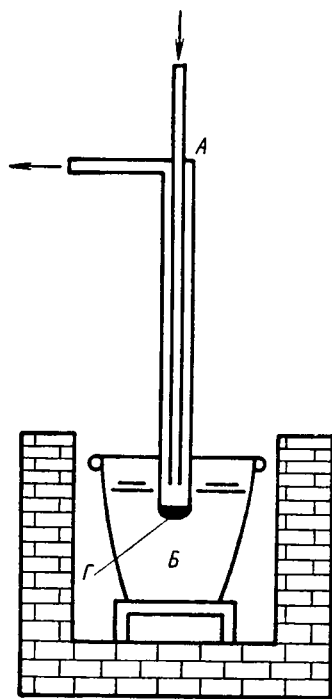


Рис. 18. Схема прибора Киропулоса для выращивания монокристаллов тугоплавких солей из расплавов:

А—пробирка-охладитель; Б—сосуд с расплавом; Г—кристаллический нарост.

ВЗГЛЯД В БУДУЩЕЕ СИНТЕЗА МИНЕРАЛОВ

На примере нескольких минералов, представляющих большой научный и технический интерес, мы ознакомились с тем, как широко и разносторонне используются минералы. Рамки небольшой книги не вместили ряд важных для практики солей, удобрений, красителей (пигментов), светящихся составов, полупроводников, поляризаторов света, шпинелей, антиферромагнетиков, синтетических силикатов редкоземельных элементов, обойдены камни-самоцветы, эти, по выражению древних греков, радующие взгляд «цветы земли». Ныне большинство их искусственно воспроизводят на заводах. Наконец, большую отдельную тему составляют самородные металлы и исторически сменявшие их искусственные аналоги.

По всей вероятности, природное мало-помалу уступит место синтетическим образованиям. Это часть общей картины, наблюдаемой в технике, где «исконные» материалы — металлы, древесина, керамика, стекло, природные волокна, мех, кожа и др. — постепенно заменяются синтетическими, в особенности высокополимерными материалами, или сочетаются с ними. Ведь и ка-

чества естественных минералов и зачастую их количества, на какие может рассчитывать промышленность, все меньше ее удовлетворяют. Усложняются требования к комплексу их физических и химических свойств, в особенности к прочности и жаростойкости. Усиливается внимание к чистоте, структуре, формам и размерам кристаллов. Поэтому и появилась новая отрасль промышленности — производство синтетических минералов. Мы видели, что промышленное изготовление одних минералов стало реальностью, для других это вопрос близкого будущего.

На очереди, например, стоит синтез асбеста и подобных ему искусственных неорганических веществ волокнистой структуры. Теоретически предсказано, что такого рода материалы смогут сочетать эластичность, высокую прочность, жаростойкость без хрупкости. С давних пор известно, что тонковолокнистая структуры благоприятствует высокой удельной прочности материалов. Ожидается, что асбестоподобные вещества окажутся полезными в нашем народном хозяйстве, например в производстве прочных шин для автомобилей. Уже сейчас выпускаются панели для стен жилых и промышленных зданий, трубы для газо- и нефтепроводов и многое другое.

Близки уже времена, когда будут использованы новые мощные источники энергии: тепло Земли, морские приливы, расщепление тяжелых и синтез легких атомных ядер. Нет сомнения, что их промышленное освоение даст новый толчок развитию производства искусственных минералов, являющегося, как правило, энергоемким. В этой связи заманчивые перспективы открывает мирный атом. Тут дело не только в дополнительном источнике энергии, а и в ионизирующих излучениях, попутно получаемых в атомных реакторах.

Исследования последних лет показывают, что в ряде случаев β -, γ -облучения являются инициаторами кристаллизации, регулируют и ускоряют рост кристаллов, устраняют в них дефекты. Очевидно, это может быть использовано для интенсификации процесса синтеза монокристаллов и улучшения их механических свойств.

Вырисовываются и другие методы, с помощью которых в недалеком будущем промышленность станет выпускать сверхпрочные металлы и минералы. Поручкой этому работы ученых всего мира и первые осязаемые результаты, полученные в этом направлении.

Уже давно обнаружено огромное расхождение между фактической прочностью кристаллических тел и той, которую физики рассчитали, зная силы взаимодействия атомов в структуре, их притяжения и отталкивания. Расчеты показали, что теоретическая прочность в сотни раз выше прочности реальных материалов. Причина этого разительного противоречия не сразу стала понятной. Советскому физiku А. Ф. Иоффе в двадцатых годах удалось создать для кристаллов хлористого натрия такие условия существования, при которых они стали в 20 раз более прочными, чем обычно.

Вслед за тем появились первые теоретические исследования, внесшие серьезные поправки в общепринятые представления о совершенстве кристаллов (кажущееся совершенство форм по симметрии, безупречность порядка размещения частиц и чрезвычайно плоские, как бы отполированные поверхности).

Но вот физики заявили: кристаллы полны несовершенств и искажений, притом различного характера. Правда, кристалл был и остается наиболее организованной формой твердого состояния вещества. Но в кристалле расположение атомов не повторяется без частых

нарушений по всему объему. Отклонения от идеальной структуры по-разному сказываются на свойствах веществ. Плотность, теплоемкость, термическое расширение практически от них не зависят. Зато очень чувствительны к ним такие технически важные свойства, как прочность, электропроводность, лученспускательная способность.

При всем разнообразии эти нарушения, заявляют физики, укладываются в три типа. Первый появляется оттого, что места (узлы) отдельных атомов в структуре заняты атомами примеси или вовсе пустуют, оставаясь вакантными. Вторая причина искажений в том, что атом застревает где-то вне своего законного места — в междоузлии кристаллической структуры. Это естественные следствия того, что структурные элементы кристалла — атомы, ионы или молекулы — не неподвижны, а постоянно колеблются по разным траекториям около своих равновесных положений. Ни один кристалл не бывает химически абсолютно чистым; атомы примеси могут иметь иные свойства и размеры, чем атомы «хозяина», и разительно влиять на свойства основных веществ.

Существует третий, важнейший тип дефектов. Эти дефекты — чисто геометрические нарушения в кристаллической структуре, связанные с малозаметным перемещением атомных слоев, при которых возникает неправильное их чередование. Появляются они уже в процессе роста кристалла, а также при его деформации. Такие дефекты в расположении атомов названы дислокациями (в переводе с латинского — «смещать»). Рост кристаллов идет преимущественно по месту дислокаций. Дислокации могут перемещаться внутри кристалла и являются зачастую основными причинами понижен-

ного сопротивления кристаллических тел внешним силам.

Это утверждение несколько лет было предметом споров. Оно изменяло привычные представления, а прямого экспериментального подтверждения не имело: никто не видел дислокаций, не было методов их обнаружения.

Несколько лет назад положение в известной мере прояснилось. Экспериментаторы вооружились электронными микроскопами, совершеннее стали оптические методы исследования, рентгеноструктурный анализ. С помощью этих средств появилась возможность исследовать поверхности кристаллов вплоть до деталей почти атомных размеров. Тогда и раскрылась удивительно сложная картина кристаллических поверхностей. Предсказания физиков в основном подтвердились. Дислокации ясно видимы на современных микрофотографиях кристаллов.

Что побудило упомянуть здесь о новых воззрениях науки на рост и строение кристаллов? Они помогают разрешать задачи получения долговечных материалов с заданными свойствами. Они указали, что возможны материалы и механически, и электрически, и термически несравненно более прочные, чем сейчас. Они подсказали также, как подойти к этой заманчивой цели.

Наметились три пути резкого повышения прочности кристаллов. Первый — выращивание идеальных кристаллов. Это самый трудный и, вероятно, не очень эффективный путь. Как ни странно, на первый взгляд, второй путь прямо противоположен первому: стремятся вызвать множество равномерно распределенных в объеме нарушений правильной кристаллической структуры. Для этого на вещество воздействуют разными способами: обрабатывают его термически, пластически деформируют,

облучают частицами высоких энергий. Цель такова: одни, относительно безобидные дефекты должны подавить другие, вредные (дислокации, в частности).

Вот пример. Облучение нейтронами выбивает часть атомов из их обычных мест. Так создаются в кристаллической структуре свободные узлы — вакансии, а оставшиеся бездомными атомы внедряются в междоузлия. Такого рода искажения структуры упрочняют кристалл: они затрудняют внутренние передвижения атомных слоев, как шероховатые поверхности двух сложенных вместе брусьев препятствуют их взаимному скольжению.

Сторонники третьего направления делают ставку на мелкий кристалл. Они считают, что высокого совершенства достигнут тонкозернистые материалы, полученные в результате срастания кристалликов, а также волокон и пленок. Они ссылаются на давно установленные факты: чем меньше размеры кристаллов, тем прочнее сцементированные из них материалы. Дело в том, что по мере роста кристалла увеличивается вероятность образования опасных дефектов.

Первые многообещающие результаты налицо. Возникает новая отрасль производства — ситаллургия. Ее продукты — ситаллы — представляют собой микрорекристаллические стекла, в 1 см^3 которых содержится примерно миллиард кристалликов. По механической прочности они приближаются к чугунам, имеют высокую жаростойкость и химическую инертность. Получают их кристаллизацией стекол, каталитически и термически управляемой. Из различных видов ситаллов можно изготавливать плотины, стены и кровлю зданий, детали машин, подшипники, электроизоляторы и многое другое.

В лабораториях получены тончайшие пластинки и нитевидные кристаллы металлов и минеральных веществ,

прочность которых превосходит обычную в 80—100 и более раз. При толщине всего в несколько микрон длина этих кусочков — несколько десятков миллиметров. Когда удастся увеличить их длину, то можно будет изготавливать из пачек пластин детали машин и сооружений, а из волоконцев делать проволоку, может быть сходную с пряжей, и плести сетки, которые смогут играть роль прочнейших панцирей на конструкциях и изделиях. Проволочные мосты, миллиметровая изоляция, выдерживающая напряжение в миллионы вольт, оболочки, противостоящие нагреву в тысячи градусов,— это уже не бесплодные фантазии, а близкая реальность.

Главная масса получаемых ныне синтетических материалов представлена органическими полимерами: пластмассами, каучуками, химическими волокнами, клеями и т. д. В будущем надо ожидать производства чисто неорганических полимеров. Они будут сочетать пластические свойства и прочность лучших органических полимеров с теплостойкостью жаропрочных металлических и керамических сплавов. Это уже не будут в обычном смысле искусственные минералы, так как подобных веществ в природе нет.

Химиками получены первые неорганические полимеры, еще химически нестойкие и несовершенные. Однако нет основания сомневаться, что эти затруднения будут преодолены. На смену природным минералам и их искусственным аналогам придут сверхпрочные, с заранее заданными свойствами материалы. Лишь условно можно будет их называть синтетическими минералами. Несомненно, человек оставит природу далеко позади. Он будет создавать великое множество «надприродных» веществ, каких немало существует и теперь. По структуре, часто и по составу, они неизвестны в природе, а методы их

изготовления в строго контролируемых условиях будут принципиально новы.

Не вызывает сомнения, что человек и в дальнейшем будет синтезировать все новые минералы, которых нет в природе в достаточном количестве и с нужными свойствами.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Минералы вокруг нас	3
Глава 1. Кристаллы высокой твердости	12
Царь камней	14
Алмазы в земной коре	23
Царь-работник	29
Искусственный алмаз	35
Боразон	41
Карборунд	43
Корунд и техника	49
Благородный корунд	52
Глава 2. Минералы — хлеб промышленности	58
Пишущее золото	—
«Московское стекло»	63
Ледяной и крылатый	72
Сита для молекул	76
Разделение молекул в технике	81
Глава 3. Кристаллы приборов и автоматики	87
Чудо-минерал	—
Пьезоэлектрики	94
Сегнетоэлектрики	102
Прозрачные для невидимых лучей	107
Природный заменяется искусственным	112
Мерцающие кристаллы	115
Взгляд в будущее синтеза минералов	122

Давид Наумович Финкельштейн

ПРИРОДНЫЕ И ИСКУССТВЕННЫЕ МИНЕРАЛЫ

Редактор *Ш. К. Бакирова*

Художественный редактор *И. Н. Вахлин*

Технический редактор *Т. А. Семейкина*

Корректор *В. Г. Соловьева*

Сдано в набор 9/VI 1965 г. Подписано к печати
28/XII 1965 г. $70 \times 108^{1/32}$. Печ. л. $4,125 + 0,5$ вкл.
($5,77 + 0,7$ вкл.). Уч.-изд. л. $5,18 + 0,75$ вкл.
Тираж 18 тыс. экз. А 13860. Тем. план 1965 г. № 464.

* * *

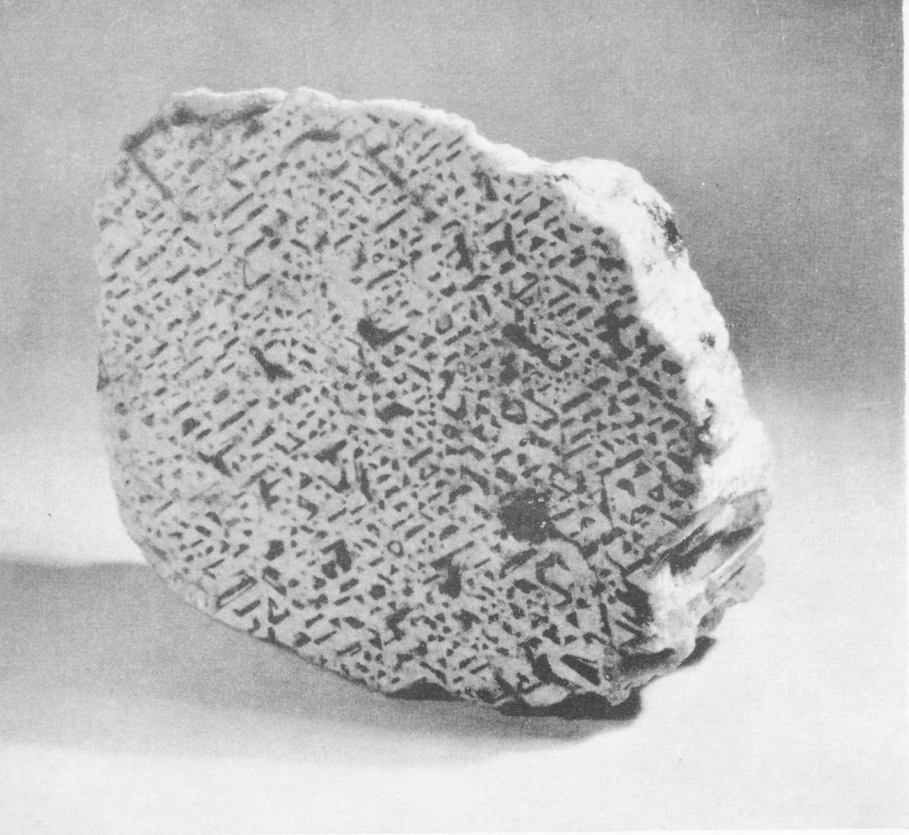
Издательство «Просвещение» Комитета по печати
при Совете Министров РСФСР, Москва, 3-й проезд
Марьиной рощи, 41.

Типография издательства «Горьковская правда»,
г. Горький, ул. Фигнер, 32. Заказ № 5615.

Цена 21 коп.



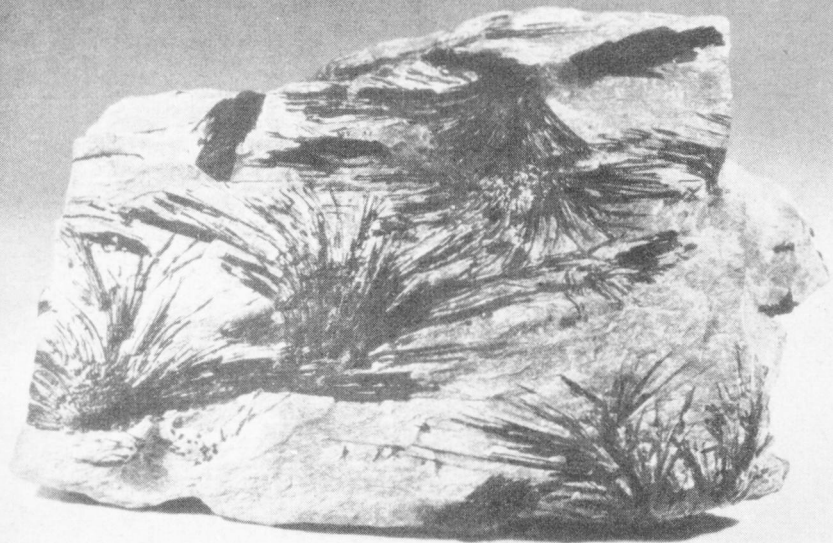
Хромит — эндогенный минерал.



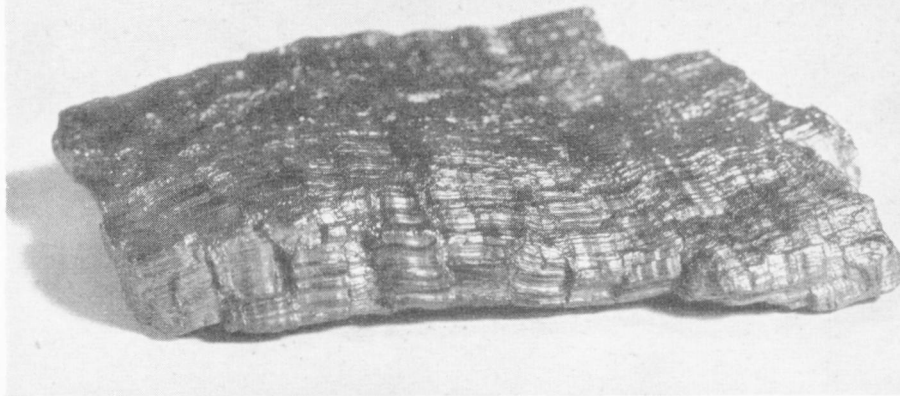
Пегматитовая порода. Похожа на фантастические письмена



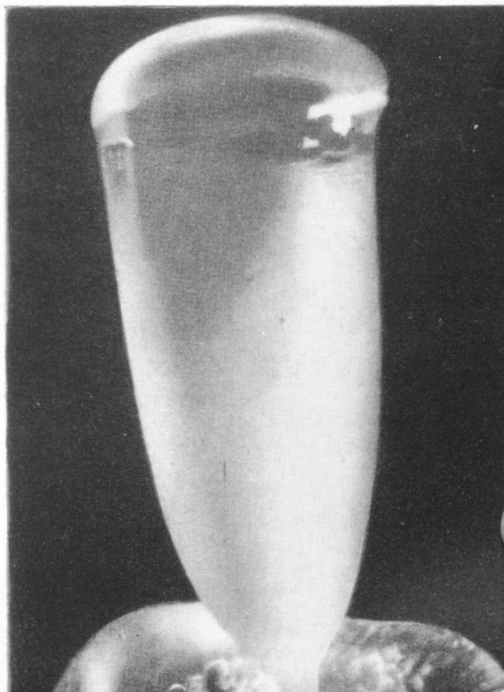
Гипс — типичный представитель осадочных экзогенных пород.



У турмалинового солнца лучи радиально расходятся
во все стороны. Этот минерал — метаморфического
происхождения.



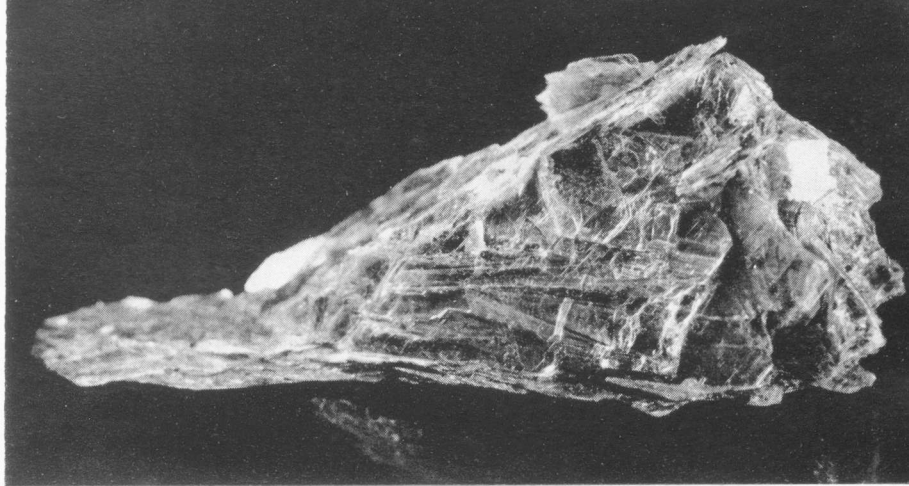
Графит. Изделия из него — карандаши — известны всем.



Буля синтетического рубина.

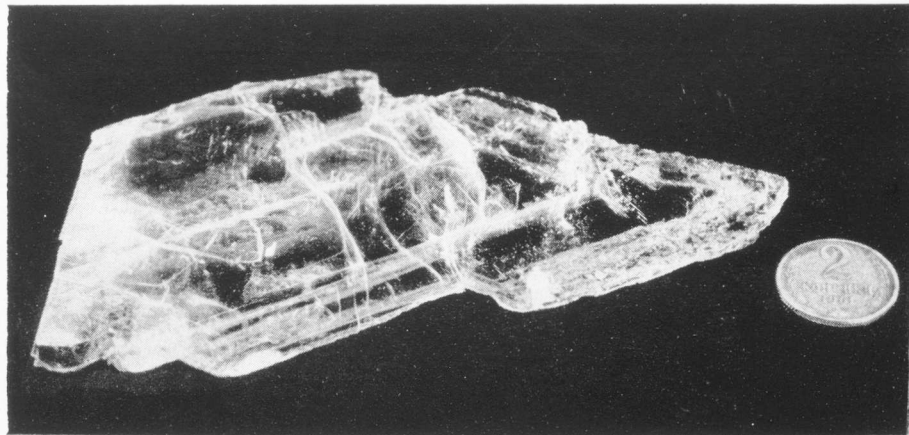


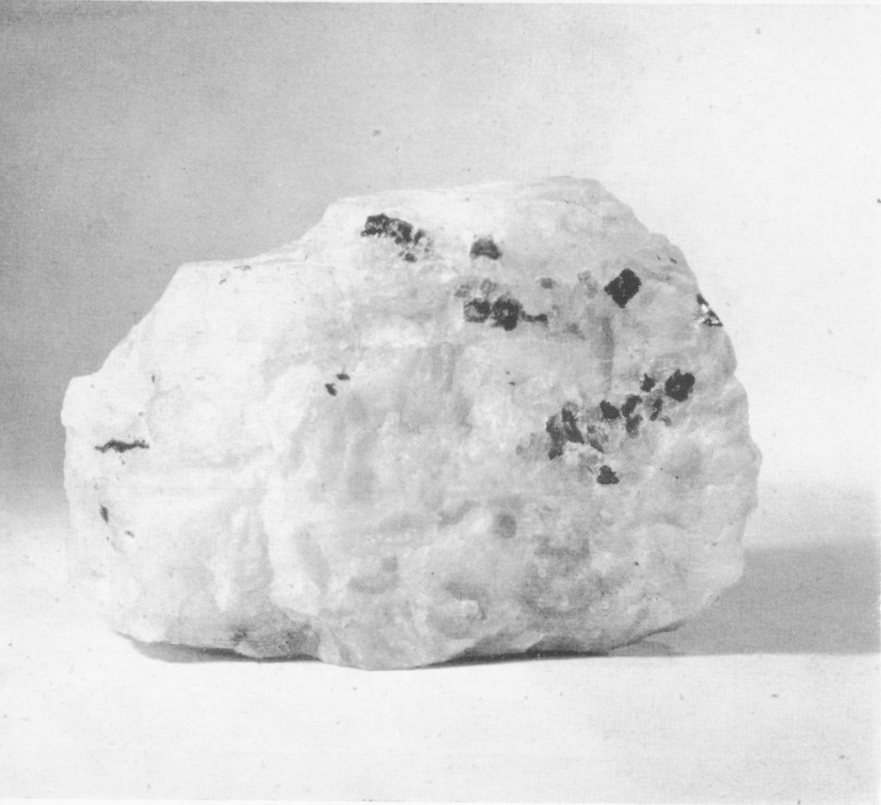
Это природная слюда — мусковит.



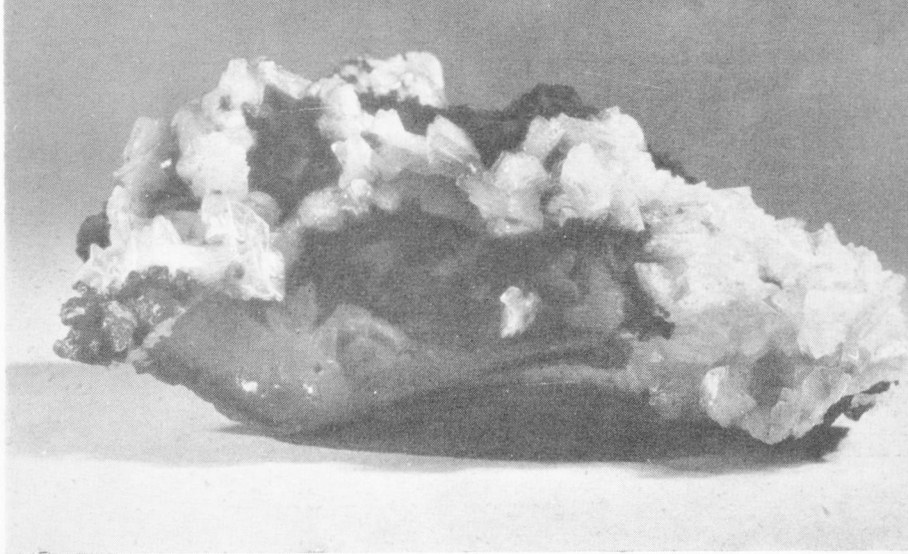
А эта слюда синтетическая. По виду не отличается от природной.

Отдельная пластинка синтетической слюды. Сравните ее размер с монетой в 2 коп.



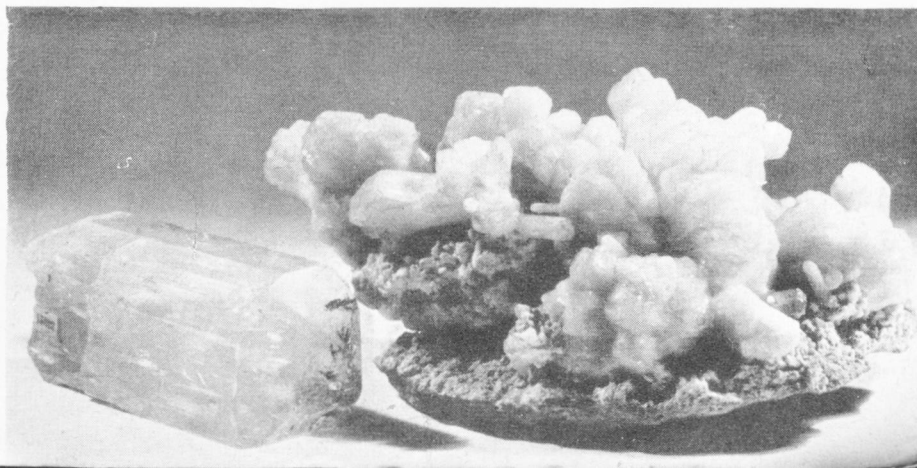


Снежно-белый криолит.



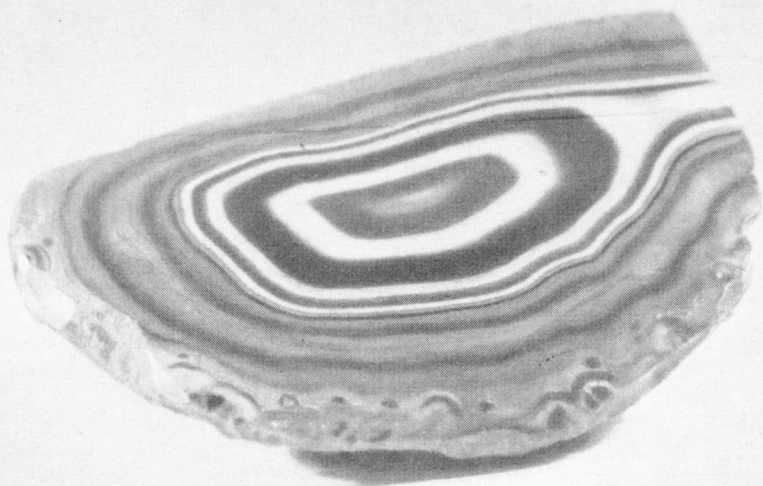
Минерал из группы цеолитов — гейландит.

Десмин — тоже цеолит. Очень напоминает застывшую вату.
Рядом с ним — натролит, полученный синтетически.





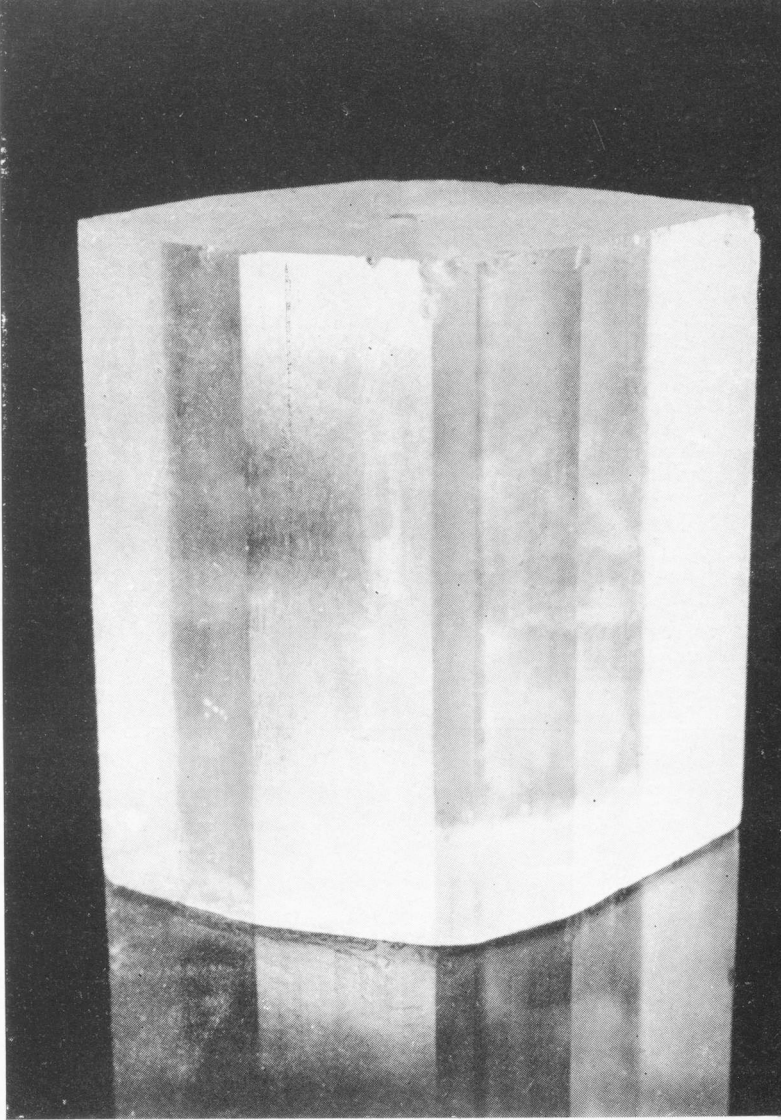
Красавец горный хрусталь.



**Агат внешне совсем не похож на своего родного брата,
на горный хрусталь.**



Прозрачные кристаллы синтетического кварца.



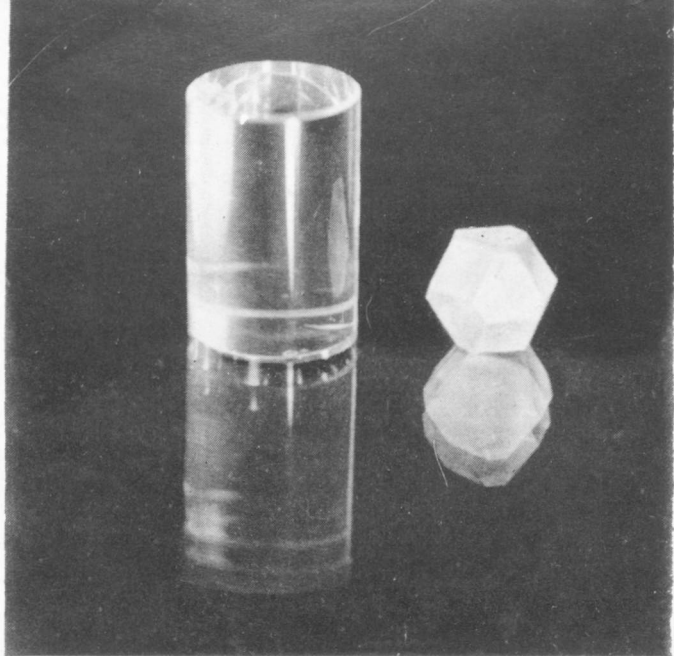
Выращенный кристалл сегнетовой соли.



Фиолетовые кубики природного флюорита.

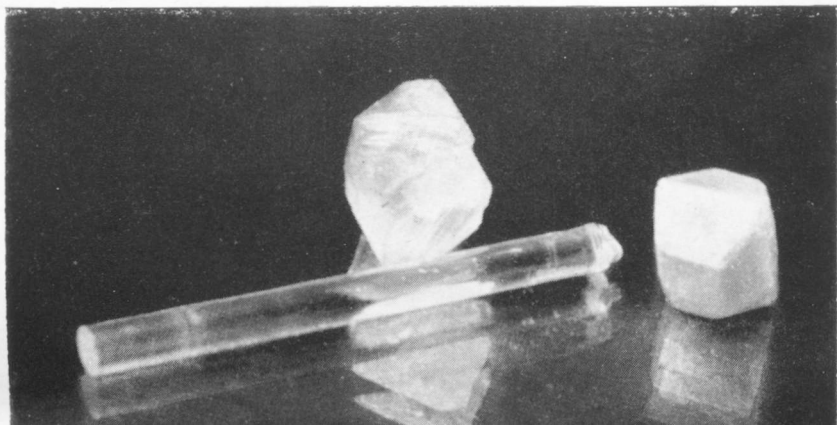


Оптический флюорит.



Кристалл синтетического флюорита
и цилиндр из него.

Синтетический шеелит.



**ЛИТЕРАТУРА
для дополнительного
чтения**

Будников П. П., Петровых И. М., Цеолиты — молекулярные сита, «Природа», 1963, № 7.

Китайгородский И. И., Ситаллы, сб. «Химия на новых рубежах», М., изд-во «Знание», 1965.

Меняйлов А. А., Попов П. Н., Искусственные алмазы, «Природа», 1960, № 9.

Покровский Г. И., Сверхмощный свет, изд-во «Знание», 1964.

Плонский А. Ф., Кристалл и радиоэлектроника, изд-во «Знание», 1964 (серия «Техника»).

Радунская И. Л., Магниты, изд-во «Знание», 1964.

Ферсман А. Е., Занимательная минералогия, изд-во АН СССР, М., 1959.

Ферсман А. Е., Занимательная геохимия, изд-во АН СССР, М., 1959.

Ферсман А. Е., Рассказы о самоцветах, изд-во АН СССР, М., 1961.

Шафрановский И. И., Алмазы, изд-во «Наука», М., 1964.

Шефталъ И. И., Выращивание монокристаллов и технический прогресс, «Природа», 1964, № 3—4.

21 коп.

Б1
5891



1966