

## OTRZYMYWANIE KRYSZTAŁÓW KORUNDU PRZEZ KRYSZTALIZACJĘ ZE STOPIONYCH SOLI

UKD 549.517.1.07:549.07:549.517.1

Kryształy wielu substancji zajmują we współczesnym życiu różnorakie zastosowanie i w krajach przodujących pod względem techniki ich wytwarzanie urosło do rangi poważnego przemysłu. Liczba zastosowań monokryształów pószersza się w szybkim tempie. Do ważniejszych z nich należą: oscylatory o kontrolowanej częstotliwości (kwarc), polaryzatory (kalcyt, azotan sodu), detektory promieniowania (KCl), optyka przepuszczalna dla podczerwieni (KCl, CaF<sub>2</sub>, NaCl), tranzystory (german, krzem), wzmacniacze ultradźwiękowe (Cds), masery i lasery (rubiny, GaAs) przezroczyste tygle laboratoryjne (MgO), diody tunelowe (GaAs) i in. Wiele substancji w formie monokryształów okazuje nieoczekiwane własności.

Współczesna technika syntez pozwala na otrzymywanie monokryształów o wysokim stopniu czystości i praktycznie wolnych od defektów. Niektóre ich własności można modyfikować przez wprowadzenie odpowiednich domieszek. Pod tym względem kryształy otrzymane sztucznie przewyższają powstałe w warunkach naturalnych. Z tej przyczyny syntetyzuje się obecnie także i te minerały, których kryształy występują w przyrodzie stosunkowo często i są wydobywane drogą eksploatacji górniczej (kryształ górski, mika, azbest).

Obok zastosowania przemysłowego kryształy odgrywają ważną rolę w badaniach naukowych. Badania struktur i własności fizycznych minerałów często przeprowadza się na monokryształach, a gdy nie dysponujemy odpowiednimi osobnikami naturalnymi uciekamy się do ich syntezy.

Synteza jest we współczesnej mineralogii źródłem informacji o minerałach posiadających skomplikowany skład, których struktury wykazują dużą ilość podstawień izomorficznych (krzemiany warstwowe, pierścieniowe i łańcuchowe). Dysponując minerałami syntetycznymi o zadanym składzie można określić wpływ podstawień izomorficznych na wymiany ich komórek elementarnych, widmo w podczerwieni itp., a uzyskane tą drogą informacje wykorzystać do identyfikacji minerałów naturalnych. Przykładem mogą być: praca W. Stubicana i R. Roya (5) nad widmem w podczerwieni krzemianów warstwowych lub prace dotyczące izomorfizmu w mikach (7). Syntezy dostarczają informacji o warunkach powstawania minerałów i zakresach ciśnień oraz temperatur w których są trwałe. Względy te sprawiają, że synteza stała się nieodzownym elementem we współczesnych badaniach mineralogicznych.

Kryształy można wytwarzać w laboratorium wieloma sposobami, oto najważniejsze z nich.

1. **Otrzymywanie kryształów z fazy gazowej.** Może się ono odbywać dwoma drogami; przez kondensację pary przesyconej lub na drodze reakcji chemicznych. Z fazy gazowej otrzymuje się zwykle kryształy siarczków (ZnS, CdS), półprzewodników (Si, Ge), metali (Fe, Ti, Ni, Co, W i in.), a także niektórych związków organicznych.

2. **Wytrącanie z roztworów.** Metoda ta należy do najczęściej stosowanych. Wykorzystuje się ją dla otrzymywania kryształów soli przez krystalizację z roztworów wodnych. Kryształy wielu substancji uzyskuje się przy użyciu innych rozpuszczalników.

Kryształy siarki krystalizuje się z roztworów C<sub>2</sub>S, a dla otrzymania kryształów Sn rozpuszczalnikiem może być rtęć.

3. **Synteza hydrotermalna** polega na stosowaniu roztworów wodnych pod dużym ciśnieniem i o podwyższonej temperaturze dla rozpuszczania i krystalizacji substancji, które są stosunkowo słabo rozpuszczalne w normalnych warunkach. Jest to metoda wykorzystywana m. in. dla otrzymywania na skalę przemysłową kryształów kwarcu, azbestu chryzotylowego, granatów. Dla celów badawczych otrzymuje się na tej drodze kryształy wielu krzemianów i glinokrzemianów.

4. **Krystalizacja z roztworów stopionych soli.** W metodzie tej rozpuszczalnikami substancji, której kryształy mamy wyhodować są stopione związki nieorganiczne (CaCl<sub>2</sub>, NaCl, PbF<sub>2</sub> itp.) lub ich mieszaniny. Jest to zasadniczo jedna z metod krystalizacji z roztworów, z uwagi jednak na odmienną technikę traktuje się ją odrębnie. Została ona wprowadzona z końcem ubiegłego stulecia przede wszystkim dla uzyskiwania kryształów trudno topliwych tlenków.

5. **Otrzymywanie kryształów przez zestalanie stopów o takim samym składzie.** Jest to jeden z najszerszej stosowanych sposobów otrzymywania kryształów. Otrzymuje się tą drogą kryształy pierwiastków zarówno łatwo topliwych (As, Bi, Cd, Ga, Ge) jak i o wysokiej temperaturze topnienia (Ni, Ti, Fe, V, Mo, W, platynowce). Metoda ta jest pospolicie stosowana dla wytworzenia kryształów chlorków alkaliów oraz półprzewodników typu selenków, telurków, arsenków, antymonków, siarczków. Otrzymuje się nią także flogopit fluorowy na skalę przemysłową. Związki ulegające dysocjacji w wysokich temperaturach krystalizuje się pod ciśnieniem.

Jedną z odmian techniki otrzymywania kryształów przez zestalanie jest metoda Verneulla opracowana dla wytworzenia dużych monokryształów korundu i spineli. Metoda ta okazała się przydatna do otrzymywania kryształów wielu innych substancji, jak: rutyli, szelit, ferryty i krzemiany (w tym mullit i in.).

Syntezy minerałów dla badań mineralogicznych, petrograficznych i geofizycznych wykonuje się zwykle na drodze hydrotermalnej. Przykładem mogą być prace E. Esborna, R. Roya, O. F. Tuttle i in. Synteza hydrotermalna jest niezastąpiona dla uzyskiwania minerałów zawierających H<sub>2</sub>O. Wymagają one jednak skomplikowanej nieraz aparatury ciśnieniowej. O prostszych rozwiązaniach konstrukcyjnych dla tego celu informuje praca G. Simonsa (4). Zwykle substancje otrzymane na drodze hydrotermalnej są drobnoziarniste, a szybkość liniowa wzrostu kryształów jest mała (tab. I).

Ostatnio wzrosło znacznie zainteresowanie metodą krystalizacji z roztworów stopionych soli. Technikę tę wypróbowano dla otrzymywania kryształów wielu substancji (tab. II). Zalety jej są następujące.

1. Prostota urządzenia;

2. Duża liczba przydatnych do tego celu niskotopliwych soli, co pozwala na swobodny wybór odpowiedniego rozpuszczalnika;

3. Duża szybkość krystalizacji ze stopu.

**Tabela I**  
**LINIOWA SZYBKOŚĆ WZROSTU KRYSZTAŁÓW**  
**KORUNDU W RÓŻNYCH WARUNKACH (WEDŁUG**  
**WHITE'A, 1964)**

Metoda syntezy	Temperatura	Linowa szybkość wzrostu
Hydrotermalna	około 650°	0,1 mm/dzień
Ze stopu	około 1200°	1 mm/dzień
Topienie w płomieniu (metoda Verneuil'a)	około 2100°	450 mm/dzień

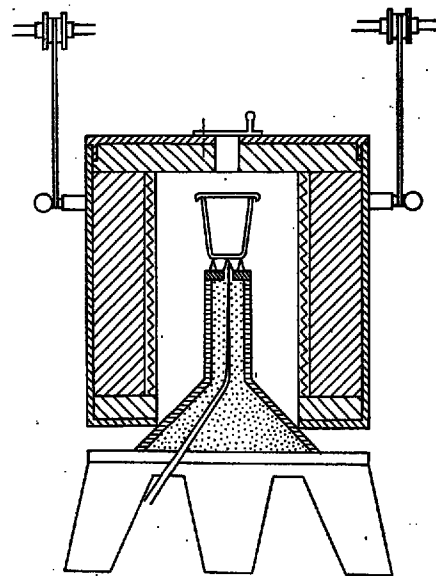
**Tabela II**  
**KRYSZTAŁY OTRZYMANE DROGĄ KRYSZTAŁIZACJI ZE STOPÓW**

Substancja	Stop
BaTiO <sub>3</sub>	KF
KNbO <sub>3</sub>	KF lub KCl
PbZrO <sub>3</sub>	PbF <sub>2</sub>
LiGaO <sub>2</sub>	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> — GaO — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — — PbO
Y <sub>3</sub> Fe <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	PbO
	PbO — PbF
Y <sub>3</sub> Al <sub>5</sub> O <sub>12</sub>	BaO — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnS(β)	PbO — B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZnO	ZnF <sub>2</sub>
ThO <sub>2</sub>	PbF <sub>2</sub>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (α)	Li <sub>2</sub> O · 2WO <sub>3</sub>
CaCO <sub>3</sub>	Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> — PbF <sub>2</sub>
CaMg(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Na <sub>3</sub> AlF <sub>6</sub>
	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (atmosfera CO <sub>2</sub> )
3CaO · SiO <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub> — CaCl <sub>2</sub> (atmosfera CO <sub>2</sub> )
Ca <sub>2</sub> Mg [Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ] (akermanit)	CaCl <sub>2</sub>
Mg <sub>2</sub> [SiO <sub>4</sub> ] (fosteryt)	
CaMg [SiO <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> (diopsyd)	PbO
CaSiO <sub>3</sub> (wolastonit)	
LiAl [Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ] (spodumen)	
Na <sub>2</sub> [AlSiO <sub>4</sub> ] <sub>6</sub> (sodalit)	LiCl, CaCl <sub>2</sub> , NaCl

Ujemną stroną jest stosunkowo wysoka temperatura krystalizacji, która wynosi zwykle 800—1300° i konieczność dysponowania tyglami odpornymi na agresywne działanie stopionych soli. Kryształy uzyskane na tej drodze często mają niewielkie wymiary. Biorąc pod uwagę przedstawione zalety metody podjęto próbę sprawdzenia jej użyteczności na przykładzie korundu, minerału stosunkowo łatwo krystalizującego ze stopów.

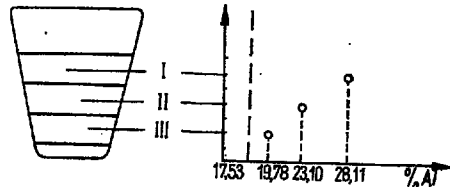
Istnieją dwa zasadnicze warianty hodowli monokryształów w stopach soli niskotopliwych (6). W pierwszym odparowuje się izotermicznie rozpuszczalnik, wskutek czego zwiększa się stężenie tlenku i w konsekwencji następuje wzrost monokryształów, w drugim — wraz z rozpuszczalnikiem odparowuje również częściowo tlenek, który następnie wykrystalizuje w chłodniejszej części naczynia zawierającego stopiony roztwór. Materiał, który ma krystalizować umieszcza się w platynowym tyglu z wystarczającą ilością rozpuszczalnika, aby po podgrzaniu utworzył się jednorodny roztwór. Używa się zwykłego pieca elektrycznego, o kontrolowanej temperaturze, w którym stopiony roztwór mógłby ulegać powolnemu i jednostajnemu ochładzaniu przez okres godzin lub dni.

Ponieważ większość topników jest lotna w znacznym stopniu w temperaturze około 1000°C, pożądane jest stosowanie tygli zamkniętych, nadmierne parowanie topnika może bowiem spowodować wzmoczone zarodnikowanie i w konsekwencji wytworzenie dużej ilości małych kryształów. Stopiony roztwór w miarę odziewania staje się przesycony, a gdy odziewanie to jest wystarczająco powolne, mogą powstać nieliczne za-



**Ryc. 1. Piec do krystalizacji z roztworów stopionych soli.**

**Fig. 1. Oven for crystallization from solutions of melted salts**



**Ryc. 2. Zmiana wartości Al w stopie z głębokością.**

**Fig. 2. Change of Al content in the melt with increasing depth.**

rodki krystalizacji (8). Powolne chłodzenie prowadzi się dotąd, dopóki stop nie skrzepnie. Wadą metody topników jest trudność kontroli powstawania zarodków i straty rozpuszczalnika przez parowanie.

Doświadczenia nad otrzymywaniem kryształów korundu ze stopu wykonał jeden z autorów (Z. Sartowski), stosując piec elektryczny oporowy (ryc. 1). Piec ten posiadał możliwość regulacji szybkości, wzrostu i obniżania temperatury w szerokim zakresie. Krystalizację przeprowadzano w tyglu platynowym. Temperaturę mierzono termoparą Pt-Pt Rh 10, która dotykała dna tygla. Przeprowadzono próby z trzema rodzajami topników: kryolitem Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> i mieszaninami PbF<sub>2</sub> — B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oraz PbF<sub>2</sub> — Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Mieszaniny Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> z topnikami rozdrabniano i następnie homogenizowano w młynku kulowym w obecności bezwodnego alkoholu etylowego przez 2 godziny. Dla wywołania zabarwienia kryształów do mieszaniny dodawano 3% Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Poważną trudność w prowadzonych badaniach stanowił brak opracowanych układów równowag fazowych pomiędzy Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbF<sub>2</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Próbę krystalizacji korundu z roztworu Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> w kryolicie przeprowadzono stosując stop, który zawierał 87,5% Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub> i 12,5% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, co odpowiada w przybliżeniu składowi mieszaniny eutektycznej. Jego temperatura topnienia wynosi około 962°C. Dokładnie homogeniczną mieszaninę ogrzewano w 1040° przez 24 godziny. Tygiel ze stopem znajdował się w naczyniu porcelanowym wypełnionym izolacyjną masą ceramiczną dla osłony przed szybkimi stratami ciepła. Od góry został on dokładnie przykryty, aby zapobiec ułatnianiu się składników stopu. Stop ochładzano

z szybkością 2°C/godz. do temperatury 960°, dalszy spadek temperatury nie był kontrolowany. W rezultacie otrzymano szcztokę drobnych kryształów korundu o wielkości około 2 mm zabarwionych na czerwono, która wyrosła na przykrywce tygla. Kryształy miały pokrój sześciobocznych płytek. W stopie natomiast pojawiły się drobne igielkowate kryształy korundu tworząc gęstą siatkę.

Kryształy korundu wyrosłe poza stopem powstały z fazy gazowej na drodze reakcji transportowej. Znanne są liczne przykłady przenoszenia glinu poprzez fazę gazową (3); substancją transportującą może być m. in.  $\text{AlCl}_3$  lub  $\text{AlF}_3$ .

(Oznaczenia zawartości glinu w stopie na różnych głębokościach wykazały, że w pobliżu powierzchni zawierał on 28,1% Al. Zawartość Al maleje wyraźnie z głębokością (ryc. 2). Jest to rezultatem zmniejszania się zawartości lotnych składników stopu w warstwach przypowierzchniowych.

Większe kryształy korundu dało się uzyskać, stosując jako rozpuszczalnik  $\text{PbF}_2$  z dodatkiem  $\text{B}_2\text{O}_3$ . Mieszanina ta jest często używana dla otrzymywania kryształów różnych substancji, m. in.:  $\text{ZnO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  i inne. Mieszanina wyjściowa zawierała:  $\text{PbF}_2$  — 94,85%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 4,2%,  $\text{B}_2\text{O}_3$  0,86%. Ogrzewano ją przez 3 godziny w 1300°, a następnie wolno chłodzono, z szybkością 8°C/min. do 960°. Dalej studzenie przebiegało w sposób niekontrolowany, aż do temperatury pokojowej. Kryształy korundu wykrywały na dnie i na ścianach tygla w postaci płytek o pokroju heksagonalnym. Wielkość powierzchni płytek wynosiła przeciętnie około 1,5 cm<sup>2</sup>.

Podobne rezultaty otrzymano, krystalizując korund ze stopu  $\text{PbF}_2$  —  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Otrzymano kryształy o odmiennym pokroju. Są one wydłużone i mają zarys romboedryczny. Zmiana kształtu jest, jak się wydaje wynikiem mniejszej zawartości  $\text{PbF}_2$  w stopie, co pozostaje w zgodzie z obserwacjami poczynionymi przez R. C. Linaresa (2). Mieszanina wyjściowa użyta

### SUMMARY

Experiments aiming to obtain corundum monocrystals from solutions of melted salts are described. The crystallization from a melt composed of  $\text{PbF}_2$  with boron oxide or bismuth added yielded the most encouraging results. The crystallizations from solutions of easily melting salts provides a convenient method of obtaining crystals of some substances for laboratory tests.

w tym eksperymencie miała skład:  $\text{PbF}_2$  — 53,64%,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  — 38,87%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  — 7,69%. Warunki krystalizacji były takie jak poprzednio. W obu opisywanych przypadkach zaobserwowano wyraźne straty niektórych składników stopu wskutek parowania.

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń stwierdzono, że kryształy korundu można otrzymać stosunkowo łatwo, poprzez krystalizację roztworów stopionych soli. Najlepsze rezultaty uzyskuje się używając jako rozpuszczalnika mieszaniny  $\text{PbF}_2$  z tlenkami boru i bizmutu. Dobierając starannie reżim krystalizacji i prowadząc krystalizację na wprowadzonym do stopu zarodku, można by uzyskać dość łatwo duże monokryształy.

### LITERATURA

1. Gilman J. J. — The art and science of growing crystals. Nowy Jork, 1963.
2. Linares R. C. — Growth of refractory oxide single crystals. Jour. Appl. Physics, 1962, 35, 1747—1749.
3. Schafer H. — Chemische transportreaktionen. Lipsk, 1964.
4. Simons G. — High pressure geophysics equipment and results. Jour. Geol. Education, 1968, 14, 21—29.
5. Stubican W., Roy R. — Isomorphous substitution and infrared spectra of the layer lattice silicate. Am. Min. 1961, 46, 32—51.
6. Tsushina K. — Molten salt vaporization methods for growing single crystals of refractory oxides. Jour. of Appl. Phys. 1966, 37, 443—444.
7. Yoder H. S., Engster H. P. — Synthetic and natural muscovites. Geochim. et Cosmochim. Acta. 1955, 8, 225—280.
8. White A. D. — Crystal growth techniques I, Hilger Jour. 1964, 4, 61—69.

### РЕЗЮМЕ

В статье описан опыт получения монокристаллов корунда из раствора расплавленных солей. Наилучшие результаты можно получить путем проведения кристаллизации из сплава, состоящего из  $\text{PbF}_2$  с добавкой окиси бора или висмута. Метод кристаллизации из растворов легкоплавких солей является удобным способом получения кристаллов некоторых веществ для лабораторных исследований.