

# MEGJEGYZÉSEK MESTERSÉGES KVARCKRISTÁLYOK ELŐÁLLÍTÁSÁVAL KAPCSOLATBAN\*

NAGY JÁNOS és TARJÁN IMRE  
Orvosi Fizikai Intézet, Budapest

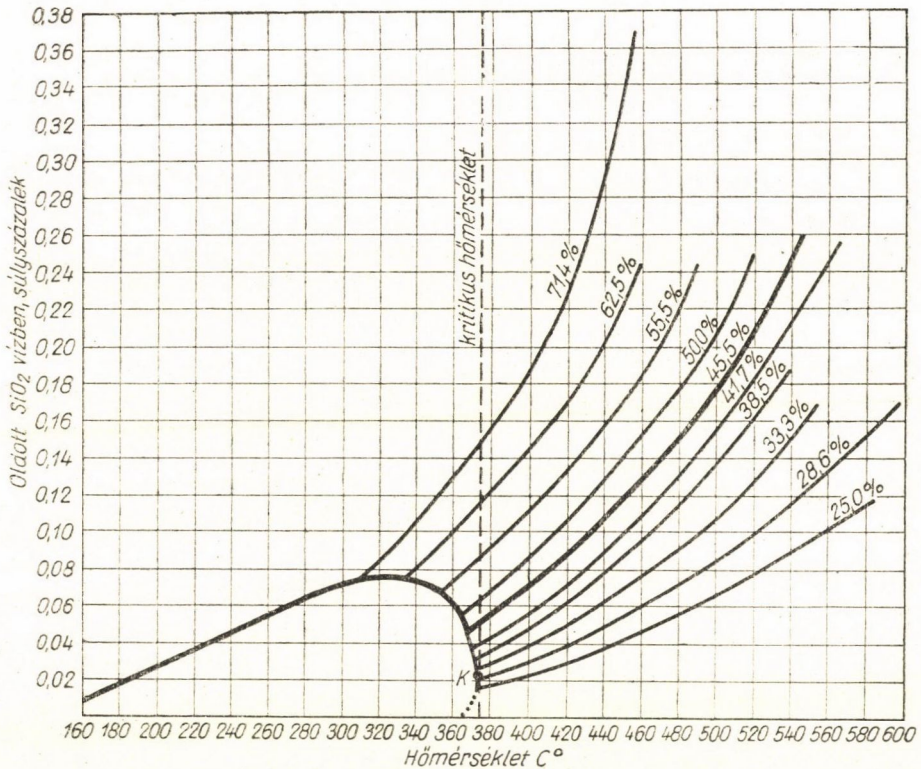
Gyulai Z., Tarján I., Zimonyi Gy., Ujhelyi S., a kvarckristályok növesztésével kapcsolatban 1950—51-ben végzett vizsgálataikról a Magyar Tudományos Akadémiának és a Távközlési Kutató Intézetnek küldött jelentésükben részletesen beszámoltak. A vizsgálatok egy részéről összefoglaló előadás hangzott el a II Magyar Fizikus Vándorgyűlésen [1]. Az említett szerzők több eljárással kísérleteztek, amelyek közül az előadásban is részletezett hidrotermális növesztési eljárásnak egyik módoszata vált be a legjobban. Ez az eljárás — felhasználva a kristályos kvarc oldhatóságának a hőmérséklettől való függését lúgos oldatokban — alkalmas nagyméretű kvarckristályok előállítására. Az eredményes növesztések a külföldi szerzőkhöz [2] hasonlóan vastagfalú acél-autoklávokban történtek, az autoklávot több mint feléig (65—80<sup>o</sup>/o-ig) megtöltve a lúgos oldattal. Ez a töltet a kb. 370—400 C° üzemi hőmérsékleten 1000—1500 atmoszféra nyomást létesít az autoklávban. A tápanyag az autokláv alsó, melegebb részében, a magkristály pedig a felső, hidegebb részben volt.

Az alábbiakban azokról a vizsgálatokról számolunk be, amelyeket néhány évvel ezelőtt annak a kérdésnek a tisztázására végeztünk, hogy milyenek a növesztés körülményei más kísérleti feltételek mellett: más hőmérsékleteken és különböző töltetmennyiségek (különböző nyomások) esetében. A hőmérséklet és a töltet mennyisége ugyanis alapvető tényezők a növekedés szempontjából. Az előbbi a molekulák hőmozgását, az utóbbi pedig az oldószer sűrűségét határozza meg. Ezekkel az elméleti és gyakorlati szempontból egyaránt érdekes kérdésekkel kapcsolatban az irodalomban csupán néhány megjegyzés szerepel, anélkül azonban, hogy a szerzők rendszeresen számba vennék a lehetőségeket és indokolnák, hogy kísérleteiket miért éppen a megadott feltételek mellett végezték.

I. Vizsgálatainkhoz alapul G. Kennedynek egyik dolgozata [3] szolgált, amelyben a szerző a *kristályos kvarcnak tiszta vízben való oldhatóságával* foglalkozik különböző hőmérsékleteken és különböző mennyiségű töltetek esetén. Különösen lényegesek számunkra G. Kennedynek az 1. ábrán feltüntetett mérési eredményei, amelyeknek diszkutálásával kissé részletesebben foglalkozunk. A vízszintes tengelyen a hőmérséklet, a függőleges tengelyen pedig a kristályos SiO<sub>2</sub>-nek vízben való oldhatósága szerepel súlyszázalékban. A különböző görbék különböző mennyiségű töltetekhez tartoznak. A görbékhez írt számok a töltet térfogatát adják meg szobahőmérsékleten, az autokláv hasznos térfogatának százalékában kifejezve. Az ábra megértését megkönnyíti,

\* Érkezett 1955. III. 3.

ha figyelmünket egyelőre csak a vastag vonallal kihúzott görbére fordítjuk. Ez a görbe a 45,5%-os töltet esetében adja meg az oldhatóságnak a hőmérséklettől való függését. Lényeges megfigyelni, hogy az oldhatóság változása nem monoton, hanem 332 C°-nál 0,075% értékkel maximumot ér el, majd erősen csökken és 368 C°-tól kezdve ismét nő. A 368 C° hőmérsékleten az oldószerként használt víz teljesen kitölti a rendelkezésre álló teret. E hőmér-



1. ábra. A kristályos kvarc oldási görbéi vízben [3]

séklet alatt az oldószer két fázisban (folyadék és gőz), efölött pedig egyetlen fázisban van jelen. Az egyfázis kb. 374 C°-ig (a víz kritikus hőmérsékletéig) folyadék, ezen felül pedig gáz.

Mi a helyzet más mennyiségű töltetek esetén? Alacsony hőmérsékleteken — mindaddig, amíg az oldószer két fázisban van jelen — függetlenül az oldószer mennyiségétől az oldhatóságot egyetlen, közös görbe ábrázolja. Ennek a görbének a *K* pontig (kritikus pontig) terjedő felső szakasza a folyadék-, a pontozott vonallal jelölt alsó szakasza pedig a gőz-fázisban való oldhatóságot tünteti fel. Az egyes görbék azon a hőmérsékleten válnak külön,

amelyen az oldószer már egyetlen fázisban van jelen. Pl. 71,4% töltetmennyiségénél az egyfázisú állapot már 310 C°-on bekövetkezik, 33%-os töltetnél pedig csak kb. 374 C°-on (kb. a kritikus hőmérsékleten). A 33%-os töltet határesetet jelent, amennyiben ennél nagyobb töltetknél az egyfázis először folyadék, amely azután a kritikus hőmérsékleten válik gőzzé; 33%-nál kisebb töltetknél viszont rögtön gőzfázis jelentkezik.

A görbesereget két csoportra oszthatjuk: 62,5%-nál kisebb és ennél nagyobb töltetekhez tartozó oldódási görbékre. Az előbbiek ugyanolyan típusúak, mint a vastag vonallal kihúzott görbe, amennyiben mindegyiken van egy süllyedő szakasz is. A 62,5%-nál nagyobb töltetekhez tartozó görbék viszont mindig emelkednek. Ezekben az esetekben tehát magasabb hőmérsékletre mindig nagyobb, alacsonyabb hőmérsékletre pedig mindig kisebb oldhatóság tartozik. Nem így a kisebb töltetknél: bizonyos hőmérsékleti tartományban éppen fordítottak az oldódási viszonyok. Érdemes azt is megfontolnunk, hogy milyen széles ez a hőmérsékleti tartomány. Pl. 45,5% töltet oldási görbéjén a süllyedő szakasz 332 C°-tól 368 C°-ig terjed. Ebben a tartományban bármilyen két hőmérsékletet választunk ki, a magasabb hőmérsékletre mindig kisebb, az alacsonyabbhoz pedig nagyobb oldhatóság tartozik. A fordított irányú oldhatóság *lehetősége* azonban lényegesen nagyobb tartományon belül fennáll: 45,5%-os töltetnél kb. 250 C°-tól 400 C°-ig terjedő tartományban. Hasonlítsuk össze pl. a 390 C° és 350 C°-hoz vagy 390 C° és 320 C°-hoz tartozó oldódási adatokat: az alacsonyabb hőmérsékletre nagyobb oldódás tartozik.

Az oldódási görbék menete — különös tekintettel a csökkenő szakaszokra — kvalitatíve egyszerűen magyarázható. Az oldásban a hőmérséklet és az oldószer sűrűsége lényeges szerepet játszik. A hőmérséklet emelkedésével, azaz az oldószer-molekulák mozgási energiájának növekedésével az oldhatóság növekszik, a hőmérsékletemelkedés okozta sűrűségcsökkenéssel viszont csökken. Alacsony hőmérsékleteken az oldékonyságot növelő tényező dominál, a kritikus hőmérséklet közelében azonban, ahol a folyadék sűrűsége a tágulás miatt a hőmérséklettel rohamosan csökken, az utóbbi tényező érvényesül erősebben. Az egyfázisú szakaszban a sűrűség nem változik a hőmérséklettel, így az oldhatóság erősen növekszik.

Eddig a kristályos kvarcnak vízben való oldhatóságáról volt szó. Feltételezhető azonban, hogy az oldódási görbék menete kvalitatíve a lúgos oldatok esetében is hasonló, csupán annyi különbség van, hogy az oldhatóság minden hőmérsékleten nagyobb, mint a tiszta vízben, és hogy a süllyedő szakaszok más hőmérsékleti tartományban jelentkeznek.\*

\* G. Kennedy idézett dolgozatában [3] jelzi, hogy a közeljövőben lúgos oldatokra vonatkozó méréseit is közli.

*E. Schröer* [4], *T. E. Gillingham* [5] és mások mérései szerint nem-illó anyagok jelenléte vizes oldatban a kritikus hőmérsékletet megemeli. *E. Schröer* szerint pl. 50%-os NaCl-oldat kritikus hőmérséklete 36,5 C°-kal magasabb, mint a tiszta vízé és az eltérés a koncentrációval nő. A kritikus hőmérséklet megváltozása más alkálilhalogenid-oldatokban és feltehetően a növesztéseknél használt karbonátos oldatokban is hasonló mértékű. Minthogy az oldhatósági görbék süllyedő szakasza elméleti meggondolások alapján [3] mindig a kritikus hőmérséklet közelében jelentkezik, feltételezhető, hogy a süllyedő szakaszok is hasonló mértékű eltolódást szenvednek a magasabb hőmérsékletek irányában, mint amilyen eltolódást a kritikus hőmérséklet mutat a tiszta vízéhez képest.

A kristálynövesztés szempontjából különösen a süllyedő szakaszok jelenléte kíván meggondolást. Ez ugyanis azt jelenti, hogy *bizonyos mennyiségű töltetek esetében és bizonyos hőmérsékleti tartományban a magasabb hőmérsékleten levő tápanyag kevésbé oldódik, mint az alacsonyabb hőmérsékleten levő magkristály*. Ilyen esetekben a mag növekedés helyett oldódik és az anyag róla a tápanyagra vándorol át. Ahhoz tehát, hogy állandó növekedést kapjunk és a növekedés gyakorlatilag a legkedvezőbb körülmények között menjen végbe, össze kell hangolnunk a hőmérsékleti tartományt és a töltet mennyiségét.

II. A fenti meggondolásokat szem előtt tartva, különböző feltételek mellett végeztünk növesztési kísérleteket. A kísérleti berendezés ugyanaz volt, mint amit az idézett hazai szerzők alkalmaztak.

Kisméretű (kb. 46 cm hosszú, 6,4 cm külső átmérőjű) acél-autoklávokat használtunk, amelyek laboratóriumi viszonyok között is jól kezelhetők. Az autoklávokat csavarmentes acéldugókkal zártuk, a tömitést réz-, illetőleg ezüstlemezekkel biztosítottuk. Az autoklávok űrtartalma kb. 80 cm<sup>3</sup> (kb. 28,5 cm hosszú és 1,9 cm átmérőjű hengeres tér) volt. A hőmérsékletet az autokláv alsó és felső végén réz-konstantán termoelemekkel mértük, amelyeket az autokláv falához kívül rögzítettünk. Fűtésre elektromos kemencéket használtunk. Az autokláv belsejében levő nyomást táblázatokból [6] állapítottuk meg. Oldószerként 5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,4% KOH-oldatot választottunk. Tápanyagunk vegyes nagyságú szemcsékből álló kristályos kvarchulladék volt. Magkristályok számára természetes kvarcból kivágott AT-metszetek állottak rendelkezésünkre, méretük 2,15·9,4·11 mm<sup>3</sup>. A magkristályokat ezüstszálon függesztettük fel, minden kísérletnél általában kettőt, egymás fölött. A magkristályok és a tápanyag tisztítása krómkénsavval, királyvízzel és fluorhidrogénnel történt. Az autoklávokat általában 8–10 óra alatt melegítettük fel az üzemi hőmérsékletre, és a kísérlet befejeztével ugyanannyi idő alatt hűtöttük le. Egyes esetekben a lehűtés vízsugárral percek alatt történt.

A mérési eredményeket az I. táblázat ismerteti. Valamennyi mérési adatunkat nem soroltuk fel, csupán néhány jellegzetesebb eredményt választottunk ki. Minthogy AT-metszetekkel dolgoztunk, a Z-tengely irányába eső növekedések helyett — szokástól eltérően — a súlygyarapodást adtuk meg százalékban. A lényegesebb tapasztalatokat a következőkben foglaljuk össze.

1. Az 1–4 kísérletek *alacsony hőmérsékleteken* történtek, s az oldódási görbék *alacsony hőmérsékleti emelkedő* szakaszán dolgoztunk. Ez a szakasz

I. TÁBLÁZAT

Sor- szám	Töltet térfogata szobahőmérsékleten %	Hőmérséklet C° felül alul	Nyomás kb. atm	Időtartam nap	Növekménysúlya mag súlya felső kristály alsó kristály	
					· 100%	
1	40	270	56	48	—	
		280			130	
2	66	270	56	48	200	
		280			140	
3	80	250	40	18	65	
		260			62	
4	80	250	40	29	110	
		260			100	
5	36	448	480	10	-20	
		460			-10	
6	29	493	560	6,3	-25!	
		520			15	
7	29	493	560	6,3	39	
		520			25	
8	43	401	368	7,5	-53	
		417			-31	
9	49	401	412	7,5	31	
		418			27	
10	55	400	510	7,5	240	
		420			150	
11	75	380	1340	6	1000	
		400				
12	80	370	1800	3,5	500	
		395				

tiszta víz esetében 332 C°-ig terjed, a használt oldat esetében pedig az említett okok alapján valószínűleg magasabb hőmérsékletig. Olyan töltetmennyiséget választottunk, hogy az oldószer az üzemi hőmérsékleten két fázisban legyen jelen. A nyomás tehát az autoklávban a mindenkori telített gőznyomás volt. A magkristályok a folyadékfázisban függtek. A *hidegebb* helyen lévő mag, amint az oldódási görbék emelkedése alapján várható volt, minden esetben növekedett. A növekedés lassúsága miatt azonban az eddig alkalmazott berendezésekben gyakorlatilag értékesíthető növesztésekre nem gondolhatunk, bár technikai szempontból (alacsony hőmérséklet és kis nyomás) kedvezők lennének a viszonyok. Ilyen alacsony hőmérsékleteken a növesztés időtartamát az a körülmény is meghosszabbítja, hogy nagyobb időre, esetleg több napra van szükség ahhoz, hogy az oldószer SiO<sub>2</sub>-dal telítődjék.

2. Az 5—7 kísérleteket *magas hőmérsékleteken* végeztük, olyan hőmérsékleteken, amelyeken az oldódási görbék magas hőmérsékleti *emelkedő* szakaszát találjuk. Tiszta víz esetében  $374\text{ C}^\circ$  fölötti, a használt oldat esetében pedig kb.  $410\text{ C}^\circ$  fölötti hőmérsékleti tartományról van szó. Kis töltetmennyiségekkel dolgoztunk, a magas hőmérsékleten azonban az üzemeltetés így is több száz atmoszféra nyomáson történt. Nagyobb töltetmennyiségekkel nem is próbálkoztunk, mert a nagy nyomások miatt a tartós üzemeltetés bizonytalanná vált (szivárgás és az autokláv anyagában folyás állt be). Minthogy az üzemeltetés az oldódási görbék emelkedő szakaszán történt, ezekben a kísérletekben is növekedést vártunk. Amint a táblázatban felsorolt eredményeink mutatják, ez nem mindig következett be.

Az eredmény értékelése szempontjából ugyanis tekintetbe veendő az a körülmény is, hogy éppen kis tölteteknél az oldási görbéken süllyedő szakaszok is vannak, amelyeken az autokláv felmelegítésekor és lehütésekor egyaránt átmegyünk. Ennek következtében bizonyos időn át — felmelegítéskor és lehütéskor — a hidegebb helyen levő magkristály, illetőleg a kész kristály oldódik. Előfordultak pl. olyan esetek, amikor lassú felmelegítés alkalmával a magok teljesen leoldódtak, mielőtt az üzemi hőmérsékletet elértük volna. Lassú felmelegítésnél és hűtésnél rövid ideig tartó üzem mellett előfordulhat tehát az az eset, hogy végeredményben oldódást kapunk, annak ellenére, hogy a tulajdonképpeni üzemi hőmérsékleten növekedett a kristály. Így magyarázható pl. az 5. kísérletben észlelt oldódás. Százalékosan sok, de — mint-hogy kisméretű magokkal dolgoztunk — abszolút értékben kismértékű oldódásról van szó. Érdekes összehasonlítani a 6. és 7. kísérletek eredményeit. A 6. kísérletben a lehűtés lassan (kb. 1 nap alatt) történt; a felső magon oldódást kaptunk. A 7. kísérletben teljesen azonos kísérleti feltételek mellett növesztettünk, de az üzem végén az autoklávot vízszaggárral hirtelen hűtöttük le a szobahőmérsékletre. Most növekedést kaptunk; a hirtelen hűtés miatt elmaradt az oldódás. Az oldódást úgy is elkerülhetjük, hogy a felmelegítés és lehűtés alkalmával az autoklávot egész hosszában azonos hőmérsékleten tartjuk, és csak az üzemi hőmérsékleten hozzuk létre a hőmérsékletesést az autokláv két vége között. Gyakorlati szempontból azonban az ilyen magas hőmérsékleteken történő növesztések mégsem ajánlhatók. Egyrészt még a kis tölteteknél fellépő aránylag közepes nyomás is erősen igénybe veszi magas hőmérsékleteken az autokláv anyagát, másrészt pedig kis töltetek esetén a növekedés sebessége nem kielégítő.

3. A 8—12 kísérletet *közepes hőmérsékleteken* végeztük. Ezek a hőmérsékletek abba a tartományba esnek, amelyben kis töltetek esetén az oldhatósági görbe feltehetően süllyedő szakasszal is bír ( $370\text{—}410\text{ C}^\circ$ ). Kisebb töltetek esetén tehát a hidegebb helyen levő magkristálynak oldódnia kell, és csak

nagyobb töltetmennyiségek alkalmazása esetén várhatunk növekedést. Ilyen jelenségeket régebbi kísérleteinkben is tapasztaltunk és most is megfigyelhetünk, ha összehasonlítjuk pl. a 8. kísérlet eredményét a többivel.

Feltűnőek a nagy növekedések a 11. és 12. kísérletekben, amikor is nagy töltetmennyiséget használtunk. Ezek a kísérletek olyan körülmények között folytak le, amilyenekben a gyakorlatban a növesztéseket általában végezni szokták. Mindezek tekintetbevételével megállapíthatjuk, hogy *kvarckristályok növesztésére legmegfelelőbb a 370—410 C° tartomány, 70—80%-os töltettérfigat alkalmazása mellett*. A 11. és 12. kísérletben kapott növekedések kb. olyan mértékűek, amilyeneket hazai és külföldi szerzők az elérhető legnagyobb növekedésnek jelölnek meg. Ezek a növekedések megfelelnek Z-metszetek esetében a Z-tengely irányában kapott kb. 1 mm/nap növekedési sebességnek, amelyek mellett még zárványmentes növekményeket kaphatunk.

A hosszas és fáradságos kísérletekben való közreműködéséért *T. Kardos Margit* munkatársunknak köszönetünket fejezzük ki.

*Megjegyzés a korrektúránál.* Az idézett hazai szerzők jelentésükben (1951) a növesztési eljárás további tökéletesítésére vonatkozólag több javaslatot tettek, amelyekkel a tápanyagnak a magkristályhoz való vándorlását fokozni és irányítani kívánták. Ezek megvalósítására nem került sor. A korrektúra idején értesültünk arról, hogy az utolsó években a Brush laboratóriumban a tápanyag vándorlását úgy fokozták, hogy egy külön tartályban elkészített telített oldatot áramoltattak a másik tartályban elhelyezett magokhoz (H. Awender, K. Sann, Elektronische Rundschau, 1956. márc.), Egyetlen ilyen 100—100 literes két-kamrás berendezésben kb. 300 C°-on, 300 atmoszféra nyomáson 6 hét alatt kb. 45 kg jóminőségű kvarcot növesztettek. A növekedést  $\gamma$ -sugárral ( $\text{Co}^{60}$ ) való átvilágítással ellenőrizték. Ily módon sikerült az alacsony hőmérsékletű tartományban jelentkező kedvező technikai körülményeket összekapcsolni a nagy növesztési sebességre vonatkozó kívánságokkal.

#### IRODALOM

- [1] *Tarján I.*, Fizikai Szemle, 1952. 4—5—6. sz.
- [2] *A. C. Walker—E. Beuhler*, Indust. Eng. Chem., 42, 1369, 1950. *C. S. Brown, R. C. Kell, L. A. Thomas, N. Wooster, W. A. Wooster*, Mineralogical Magazine, XXIX 858—874, 1952.
- [3] *G. Kennedy*, Econ. Geol., 45, 1950.
- [4] *E. Schröer*, Zs. f. Phys. Chem., 129, 1927.
- [5] *T. E. Gillingham*, Econ. Geol., 43, 1948.
- [6] *G. Kennedy*, Am. Jour. Sci., 248, 1950.