

Identyfikacja i pochodzenie wtrąceń w syntetycznym kwarcu

WSTĘP

Od początku 1981 roku jest wytwarzany w Centrum Naukowo-Produkcyjnym Materiałów Elektronicznych monokrystaliczny kwarc. Technologia produkcji jest oparta na metodzie hydrotermalnej syntezy, realizowanej w wysokopojemnych autoklawach stalowych. Autoklawy mają zmodyfikowane zamknięcia typu Bridgmana, które gwarantują odpowiednie samouszczelnianie się układu w czasie procesu. Wzrost monokryształów zachodzi na zarodkach zanurzonych w wodnym roztworze NaOH domieszkowanym Li_2CO_3 i NaNO_2 . Stosowane są tradycyjne warunki ciśnieniowo-temperaturowe zapewniające szybkość krystalizacji wzdłuż osi Z od 0,3 do 0,4 mm/dobę. Wypełnienie autoklawu i średnia temperatura rozpuszczalnika określają aktualne ciśnienie, które z reguły przekracza 141,8 MPa. Temperatura strefy wzrostu i rozpuszczania jest stabilizowana z dokładnością $\pm 3^\circ\text{C}$.

Podobnie jak inne materiały monokrystaliczne, również i kwarc musi spełniać szereg istotnych wymagań. Do pierwszoplanowych zalicza się właściwą orientację i wymiary kryształów, odpowiednio wysoką dobroć ($>10^6$), brak zrostów, pęknięć i zbliżniaczeń oraz małą gęstość wtrąceń w materiale. Tylko dla trzech orientacji opanowano na świecie produkcję kryształów dostatecznie spełniających powyższe wymagania. Jak dotychczas najbardziej ekonomicznie uzasadniona i najszerszej jest stosowana krystalizacja na zarodkach typu Y. Wyróżnia ona płaszczyzny (001), które są płaszczyznami najszybszego wzrostu. W CNPME wykorzystuje się ten typ orientacji zarodki.

Po dwuletnim okresie produkcji analiza wydajności procesów wskazuje na wyraźną niepowtarzalność wyników. Dotyczy to przede wszystkim gęstości wtrąceń w kryształach, gdzie rozbieżności sięgają nawet 100%. Nieprawidłowość ta oraz generalnie niska wartość uzysku materiału bezwtrąceniewego stały się głównym powodem rozpoczęcia poniższych badań.

Zliczanie wtrąceń wykonuje się podczas wizualnego przeglądu monokryształu zanurzonego w cieczy imersyjnej i odpowiednio oświetlonego intensywną wiązką promieniowania ultrafioletowego. W takich warunkach wtrącenia ujawniają się jako małe jasne obiekty świecące światłem rozproszonym o większej intensywności od światła rozproszonego pochodzącego od reszty materiału. Kontrola wzrokowa umożliwia segregację kryształów pod względem ilości i wielkości występujących w nich omawianych obiektów. W tym zakresie rozróżnia się cztery klasy kwarcu. Klasyfikacja jest oparta na kryteriach określających dopuszczalne zawartości wtrąceń w dowolnym centymetrze sześciennym sektorów Z w trzech przedziałach wielkości: powyżej 100 μm , od 100 μm do 70 μm i od 70 μm do 30 μm . Obiekty o rozmiarach mniejszych niż 30 μm są niewidoczne przy czysto wzrokowej obserwacji. Tabela 1 zawiera wartości liczbowe zgodne z wymaganiami technicznymi obowiązującymi w poszczególnych klasach kwarcu.

Tabela 1

Zestawienie rozmiarów i dopuszczalnych ilości wtrąceń w dowolnym cm^3 sektorów $\pm Z$ w poszczególnych klasach monokryształów kwarcu

Rozmiary Klasy	Dopuszczalne ilości wtrąceń		
	> 100 μm	70÷100 μm	30÷70 μm
I	1	4	8
II	2	8	16
III	3	12	24
IV*	< 1 >	< 4 >	< 8 >

* - dopuszczalne ilości wtrąceń podane dla IV klasy odpowiadają gęstościom obiektów w sektorach Z.

Należy zaznaczyć, że w praktyce, podczas operacji kontroli i segregowania kryształów bierze się pod uwagę przede wszystkim dobrze rozróżnialne wtrącenia, najczęściej większe niż 100 μm . Procentowa zawartość tych defektów decyduje istotnie o wskaźnikach uzysku w poszczególnych klasach.

Wydział kwarcu CNPME produkuje rocznie ponad 6000 kg monokryształów. W ramach tej ilości uzyskuje się około 30% materiału I klasy, którego wyłącznym odbiorcą jest Zakład Podzespołów Radiowych OMIG. Przy wykorzystaniu pełnych mocy przerobowych zapotrzebowanie Zakładu OMIG na kwarc I klasy może przekroczyć zdolności produkcyjne Centrum. Dodatkowym czynnikiem uzasadniającym potrzebę rozpoczęcia prób

mających na celu modyfikację obecnej technologii i uzyskanie większej ilości "czystych" kryształów jest wyraźne zwiększenie opłacalności kosztów produkcji. Przemawia za tym porównanie cen. W roku ubiegłym cena kryształów I klasy była blisko pięciokrotnie wyższa od ceny III klasy.

Wiadomo ponadto, że kwarc bezwtrąceniowy jest wykorzystywany nie tylko w piezo-elektronice, ale również w nisko absorpcyjnych układach optycznych. Zwiększa to możliwości jego zbytu.

CEL PRACY

Poniższy artykuł przedstawia wyniki pierwszego etapu badań. Zasadniczym celem tych prac było określenie składu chemicznego i struktury wtrąceń oraz ustalenie prawdopodobnych źródeł ich powstawania. W drugim etapie przewiduje się realizację prób technologicznych ukierunkowanych na taką modyfikację technologii, która powinna poprawić uzyski monokryształów I klasy o 50%.

1. STAN WIEDZY NA TEMAT "NIEJEDNORODNOŚCI SKŁADU CHEMICZNEGO W SYNTETYCZNYM SiO_2 "

Kwarc otrzymywany w stalowych autoklawach w warunkach konwencjonalnego procesu hydrotermalnego jest materiałem, który zawiera dwie kategorie niejednorodności składu chemicznego. Do pierwszej zaliczają się podstawieniowe oraz międzywęzłowe pojedyncze jony obcych pierwiastków oraz skupiska takich jonów. Zastosowanie spektralnych metod pomiarowych, tzn.: absorpcji w podczerwieni (ap), spektrografii emisyjnej (se), spektroskopii absorpcji atomowej (aa) oraz spektrografii masowej (sm) pozwoliło ocenić średnie koncentracje wybranych jonów. Dotychczas zidentyfikowano i określono zawartości następujących pierwiastków:

H lub OH od 30 do 1000 ppm (ap) [1, 2],

Li od kilku do kilkunastu ppm (aa, sm) [3, 4, 5, 12],

B od 60 do 180 ppm (se) [3],

Na od kilku do kilkunastu ppm (se, aa, sm) [3, 4, 5, 6, 12],

Mg poniżej 5 ppm (se, aa, sm) [4, 5, 6],

Al od 10 do 50 ppm (se, aa, sm) [3, 4, 5, 12],

K poniżej 7 ppm (se, aa, sm) [4, 5, 12],

Ca, Ti poniżej 3 ppm (se, aa, sm) [3, 4, 5],

Mn poniżej 2 ppm (se, aa, sm) [4, 5],

Fe od 1 do 200 ppm (se, aa, sm) [3, 4, 5, 6, 12],

Cu, Rb poniżej 1 ppm (se, aa, sm) [4, 5],

Sr poniżej 10 ppm (sm) [5],

Brak jest danych literaturowych dotyczących oznaczeń V, Ni, Cr, Mo i Sn.

Rozmieszczenie poszczególnych jonów w trygonalnej sieci kwarcu jest różne. Z danych doświadczalnych wiadomo, że Al^{3+} i Fe^{3+} lokują się podstawieniowo w miejscach węzłowych Si^{4+} [2, 7, 8], a jony H^+ prawdopodobnie w międzywęzłach tworząc połączenia z tlenem [9]. Dla pozostałych pierwiastków brak jest nawet pośrednich wyników eksperymentalnych określających położenia sieciowe, które mogą być obsadzone. Porównując rozmiary tetraedrów SiO_4 (1,62 Å) i luk sieciowych (2 Å) z wartościami promieni jonowych można uszeregować poszczególne pierwiastki według ich względnego dopasowania do lokalnej konfiguracji atomów krzemu i tlenu. W strukturze SiO_2 oprócz spirali tetraedrów istnieją obszary międzywęzłowe tworzące 2 Å kanały równoległe do osi Z, oplecione jonami tlenów.

Biorąc pod uwagę promienie następujących kationów V^{4+} (0,59 Å), Mn^{4+} (0,60 Å), Ti^{4+} (0,68 Å), Mo^{4+} (0,70 Å), Sn^{4+} (0,71 Å) możemy przypuszczać, że wchodząc podstawieniowo w miejsca węzłowe Si^{4+} będą one wprowadzać coraz silniejszą deformację sieci. Podstawieniowe jony trójwartościowe: B^{3+} (0,23 Å), Al^{3+} (0,51 Å), Cr^{3+} (0,63 Å), Fe^{3+} (0,64 Å), Mn^{3+} (0,66 Å), V^{3+} (0,74 Å) powinny być stowarzyszone z jednowartościowymi kationami międzywęzłowymi: H^+ (0,46 Å), Li^+ (0,68 Å), Na^+ (0,97 Å), K^+ (1,33 Å) bilansującymi równowagę elektryczną kryształu. Dwuwartościowe jony: Mg^{2+} (0,66 Å), Ni^{2+} (0,69 Å), Cu^{2+} (0,72 Å), Fe^{2+} (0,74 Å), Mn^{2+} (0,80 Å), Cr^{2+} (0,83 Å) i Ca^{2+} (0,99 Å) prawdopodobnie częściej będą lokować się w obszarach kanałów niż w węzłach Si^{4+} , ze względu na małą wartościowość i duże promienie oddziaływań.

Odrębną i całkowicie otwartą kwestią jest określenie udziałów poszczególnych źródeł w zanieczyszczaniu kwarcu podczas procesu hydrotermalnego. Wiadomo, że występują trzy takie źródła: materiał wsadu, roztwór i autoklaw z oprzyrządowaniem. Trudności w ocenie tych udziałów wynikają z faktu obecności w poszczególnych źródłach analogicznych pierwiastków. Na przykład żelazo stanowi główny składnik stali autoklawowej, występuje we wsadzie i w składnikach roztworu. Podobna sytuacja dotyczy innych elementów: Li, Na, K, Ca - wsad i roztwór, Al, Ti, Mn, Mg, Cu - wsad i autoklaw [10, 11]. Interesującym przedstawia się zagadnienie zmiany koncentracji zanieczyszczeń w kwarcu po procesie monokryształizacji. Porównanie zawartości pierwiastków wskazuje na wzrost koncentracji: Li, Na i Fe [3, 4, 5, 6, 12] oraz spadek ilości Mg i Ca [4, 5] w materiale syntetycznym w stosunku do polikryształicznego wsadu. Wyniki te zaprzeczają poglądom sugerującym, że równocześnie z procesem monokryształizacji surowca zachodzi jego generalne oczyszczanie. W przypadku Al, Cu, Mn, Ti i K stwierdza się porównywalne zawartości w obu typach kryształów. <http://rcin.org.pl>

Nie zbadany jest albo tendencyjnie nie omawiany proces zanieczyszczania się roztworu składnikami stali autoklawowej. W przeglądowej pracy Laudisa [11] badano intensywność rozpuszczania wybranych metali w warunkach hydrotermalnych. Stwierdzono, że szybkość rozpuszczania wzrastała dla próbek sporządzonych kolejno z: Fe, Cr, Ti, Ni i Cu. Należy jednak podejrzewać, że dla stali autoklawowej skład chemiczny i struktura wydzielań wytworzonych w czasie wytopu i przeróbki plastycznej będzie decydować o szybkości wytrawiania poszczególnych dodatków stopowych. Rozpuszczanie takiego materiału może mieć charakter selektywnego trawienia powierzchni. Również z pracy Laudisa wiadomo, że najbardziej opornymi metalami na działanie NaOH w warunkach hydrotermalnych są srebro, platyna i złoto.

Drugą kategorię niejednorodności składu chemicznego reprezentują wtrącenia. W kilkunastoletniej i dość bogatej literaturze dotyczącej badań realnej struktury kwarcu problematyka wtrąceń ogranicza się do kilku publikacji [6, 13, 14, 15, 16]. Wśród nich należy wyróżnić dwie prace [13, 14]. W obydwu badano obiekty, które mogły być podobne do identyfikowanych w naszych próbkach.

Wyniki uzyskane w laboratorium firmy Toyocom [13] potwierdziły obecność żelaza, sodu, krzemu i tlenu w dużym stałofazowym wtrąceniu. Autorzy nie podają, jaka liczba obiektów była sprawdzana oraz jakie pierwiastki identyfikowano dodatkowo. Brak bliższych danych na temat warunków procesu hydrotermalnego oraz brak badań fazowych wtrąceń świadczy o istotnej niekompletności pracy i skłania do krytycznej oceny ostatecznych wniosków. Według autorów rejestrowane wtrącenia są stałofazowymi polikrystalicznymi agregatami krzemianu żelazowo-sodowego. Przypuszcza się, że krzemian ten jest produktem reakcji wytrawionych jonów Fe^{3+} ze ścian autoklawu z jonami Na^+ , Si^{4+} , O^{2-} znajdującymi się w roztworze. Informacja ta oraz inne dane wskazują, że badane kryształy otrzymano w stalowych, typowo produkcyjnych autoklawach.

Praca Barnsa i innych [14] przedstawia wyniki prób uzyskania kwarcu bezdyslokacyjnego. Procesy syntezy realizowano w małych autoklawach doświadczalnych wykonanych ze stali o podobnym składzie do tej, którą zastosowano w naszych urządzeniach. Warunki wzrostu kryształów były analogiczne do stosowanych w CNPMP. Autorzy pracy zaobserwowali wyraźnie częstszą obecność wtrąceń w próbkach uzyskanych w autoklawie stalowej w porównaniu z próbkami otrzymanymi w zamkniętej kapsule srebrnej umieszczonej w tymże autoklawie. Gęstości dyslokacji były również zauważalnie większe w kryształach z autoklawu stalowego. Mikroanaliza rentgenowska pierwiastków, obecnych we wtrąceniach oraz w cząstkach szlamu poprocesowego wykazała porównywalne zawartości odpowiednio dla sodu, żelaza i krzemu (pierwiastki z liczbą atomową < 9 nie były sprawdzane). Zauważono także podobieństwo kształtów niektórych wtrąceń z niektórymi cząstkami szlamu.

Sieć krystaliczna jednej z tych cząstek została określona jako podobna do sieci rzadkiego minerału tuhualitu $\text{Fe}^{2+}_6\text{Fe}^{3+}_9\text{H}_9\text{Na}_{12}[\text{Si}_3\text{O}_8]_{15}$, krystalizującego w układzie rombowym. Autorzy obydwu prac nie ustosunkowują się do mechanizmów zarodkowania i rozwoju wtrąceń. Nieokreślone są czynniki bezpośrednio odpowiedzialne za "przyklepanie się" takich obiektów do powierzchni rosnącego kwarcu. Rozwiązanie powyższych zagadnień napotyka na trudności wynikające ze specyfiki procesu wysokociśnieniowego dla którego istnieją ograniczone możliwości eksperymentalnej weryfikacji stawianych hipotez.

2. WYBÓR METOD BADAWCZYCH

Osiągnięcie zamierzonych celów tematu wymagało wielostronnego podejścia eksperymentalnego. Po przeanalizowaniu przydatności dostępnych metod badawczych zastosowano następującą aparaturę:

- odbiciowy i prześwietleniowy mikroskop optyczny - obserwacja kształtu i budowy, ocena rozmiarów i precyzyjna lokalizacja wtrąceń w kryształach;
- odbiciowa kamera rentgenowska (Berga-Barretta) - topografia deformacji sieci krystalicznej wokół wtrąceń, odwzorowanie dyslokacji;
- mikroanalizator rentgenowski - identyfikacja, określenie rozkładu i koncentracji pierwiastków w obszarach wtrąceń;
- mikroogniskowe źródło promieniowania rentgenowskiego i kamera z obracającym kryształem - analiza fazowa wtrąceń

W celu określenia przypuszczalnych źródeł wtrąceń objęto badaniami również substancje krystaliczne, które obok kwarcu powstają w procesie hydrotermalnym. Z reguły gromadzą się one w postaci słabo zestalonych narostów na półkach międzypiętrowych i przegródzie oraz w postaci miążkiego osadu (szlamu) na dnie autoklawu. Do badań przygotowywano preparaty proszkowe, które następnie identyfikowano za pomocą:

- mikroanalizatora rentgenowskiego - określenie składu chemicznego pojedynczych cząstek (grudek) substancji osadowych oraz sprawdzenie obecności dodatków stopowych stali, z której są wykonane kosze na wsad,
- dyfraktometru rentgenowskiego - identyfikacja faz krystalicznych zestawań, osadów i powłok ochronnych.

3. CHARAKTERYSTYKA PROBEK

Zarówno wtrącenia jak i preparaty proszkowe pobrano z trzech procesów. Różniły się one typem wsadu, który w I i II procesie reprezentował naturalny kwarc brazylijski, a w III - monokrystaliczny kwarc "odpadowy". Procesy przeprowadzono w identycznych autoklawach zachowując standardowe warunki wzrostu i ten sam skład roztworu ($\text{NaOH} + \text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{NaN}_2$).

Po przeglądzie kilkunastu kryształów z I procesu wykonano identyfikację pierwiastków w dwóch wybranych wtrąceniach. Niezależnie od tego przeprowadzono analizę składu chemicznego substancji osadowych, którą objęto sześć indywidualnych grudek krystalicznych różniących się zabarwieniem. Analizę fazową osadów, zestaleń i powłok krystalicznych wykonano dla próbek pobranych z:

- dolnej powierzchni korka autoklawu (osad),
- ściany (210) monokryształu SiO_2 znajdującego się na I piętrze wieszaka autoklawu (osad),
- górnej powierzchni przegrody w pobliżu jej wewnętrznej i zewnętrznej krawędzi (zestalenie),
- dna autoklawu (osad),
- powierzchni rurek, prętów i półek międzypiętrowych wieszaka (powłoki).

Z II i III procesu przebadano po trzy wtrącenia oraz po jednym preparacie substancji krystalicznej pobranej z przegrody autoklawu. Do analiz spektrometrycznych oraz rentgenowskiej topografii monokryształów należało przygotować cienkie płytki kwarcu $< 500 \mu\text{m}$ z wtrąceniem usytuowanym w pobliżu lub na powierzchni próbki. W tym celu wykonywano precyzyjne pomiary głębokości zalegania defektu względem wyjściowej powierzchni kryształu. Najczęściej tę powierzchnię reprezentowały płaszczyzny (010) lub $(2\bar{1}0)$ oddalone od wtrącenia o kilkanaście mm. Realizację eksperymentalną pomiaru oparto na możliwości odczytu przesuwu tubusa mikroskopu nastawianego kolejno na wtrącenie i powierzchnię wyjściową. Wiadomo, że wartość tego przesuwu h odpowiada głębokości obrazu urojonego defektu. Rzeczywistą głębokość d uzyskuje się mnożąc przesuw h przez współczynnik załamania kwarcu względem powietrza n_p . W ten sposób określano wartość d z dokładnością $\pm 5 \mu\text{m}$. Precyzja ta przewyższała wielokrotnie dokładność ustawienia piły względem powierzchni wyjściowej kryształu.

Na podstawie wykonanych prób przekonano się, że przygotowanie odpowiednio cienkiej próbki z wtrąceniem wymaga zastosowania techniki sukcesywnych cięć. Pomiedzy kolejnymi cięciami aktualizowano wartość d nie zmieniając położenia kryształu w uchwycie piły. Unikano w ten sposób błędów przypadkowych związanych z nierównoległym ustawieniem aktualnej powierzchni wyjściowej względem tarczy piły. Operację cięcia wykonywano na wolnoobrotowej pile laboratoryjnej z nasypem diamentowym. Ostatnie cięcie realizowano w odległości $50 \pm 100 \mu\text{m}$ od wtrącenia. Jeszcze większe kłopoty występowały przy zeszlifowaniu pozostawionej warstwy nad defektem. W czasie tej operacji obiekt był niewidoczny a pomiar grubości usuniętego materiału mógł być wykonany z dokładnością $30:50 \mu\text{m}$. Na 12 podjętych prób udało się przygotować w ten sposób 8 próbek do badań.

4. WYNIKI BADAŃ

4.1. Obserwacje mikroskopowe wtrąceń

Badania te realizowano za pomocą prześwietleniowego mikroskopu optycznego oraz optycznego mikroskopu odbiciowego z kontrastem fazowym. Obserwacje wykonywano w świetle rozproszonym i zaabsorbowanym, gdy wtrącenie znajdowało się wewnątrz kryształu oraz w świetle odbitym, gdy było na powierzchni próbki. W pierwszych dwóch przypadkach wycięty fragment monokryształu zanurzono całkowicie w cieczy imersyjnej o współczynniku załamania $n_c \lambda = 1,54 (\lambda = 0,55 \mu\text{m})$. Następnie kryształ oświetlano kilkoma wiązkami światła białego w płaszczyźnie prostopadłej do kierunku obserwacji (wariant z rozproszeniem) lub wzdłuż tego kierunku w stronę obserwatora (wariant z absorpcją). Najwyraźniejsze obrazy uzyskiwano wtedy, gdy wtrącenie było usytuowane kilka milimetrów pod powierzchnią kryształu. Powiększenie dobierano indywidualnie dla każdego defektu. Zdjęcia wykonywano na mikrofilmie negatywowym Foton Super-Orto oraz na błonach arkuszowych TN-12.

Przejrano około 25 przypadków wtrąceń. Stwierdzono dużą różnorodność i niepowtarzalność kształtów poszczególnych obiektów. Wymiary defektów oceniano za pomocą mikroskopu z okulem pomiarowym. Stosowano wariant z absorpcją światła. W takim układzie otrzymywano ciemny i "płaski" obraz wtrącenia, który na jasnym tle osnowy można było dokładniej porównać ze skalą mikrometru okularowego. Tolerancja odczytu wynosiła $\pm 5 \mu\text{m}$. Obserwowano obiekty o rozmiarach od kilkudziesięciu do $500 \mu\text{m}$.

Pod względem budowy można zaproponować podział wtrąceń na trzy klasy:

- a - małe monolity ograniczone wyraźnymi i dość regularnymi płaskimi ścianami (oznaczano na zdjęciach symbolem A, rys. 1a, 4a i 4b),
- b - agregaty luźno połączonych, dobrze rozróżnialnych elementów krystalicznych o regularnych ścianach (ozn. B, rys. 1b, 4a, 4b),
- c - duże zwarte skupiska krystalitów o nierozróżnialnych kształtach (ozn. C, rys. 1c, 2a, 4a i 4b).

Za prawidłowość należy przyjąć zdolność ustawiania się wtrąceń tak, że kierunek ich największego wymiaru jest równoległy do frontu krystalizacji. Nie stwierdzono wyjątku od tej reguły. Również nie zarejestrowano przypadku defektu ograniczonego wyraźnie obłą powierzchnią, typową dla wtrąceń ciekło-gazowych. Wynik ten potwierdza hipotezę o stało-fazowym stanie substancji wypełniającej badane obiekty.

Czasami wtrąceniom towarzyszyły charakterystyczne ogony zbudowane z igielkowo-punktowych elementów ułożonych liniowo (rys. 2a). Kierunek linii pokrywał się z kierunkiem wzrostu, a zakres kontynuacji kilkakrotnie przekraczał wymiary głównego obiektu.

Rozmieszczenie wtrąceń wskazuje, że nie wyróżniając któregoś z sektorów wzrostu preferują one obszary silnie odkształcone jako miejsca dogodne dla swoich zakotwiczeń. Przemawia za tym kilka faktów. Pierwszy z nich dotyczy tzw. "świecącego woala" otaczającego zaródź. Rysunek 3 przedstawia taki obiekt. Jest to obraz światła rozproszonego przez mikrowtrącenia i zdeorientowane krystality kwarcu "zaadsorbowane" na powierzchni zarodzi. Wysoka niedoskonałość tej powierzchni, pozostawiona po cięciu, oraz jej niedopasowanie sieciowe do narastającego kryształu może intensyfikować procesy adsorpcji zanieczyszczeń. Wysoki potencjał elektrokinetyczny warstwy przejściowej zaródź-roztwór również powinien wspomagać te zjawiska.

Kolejnym faktem jest częsta obecność wtrąceń na granicach międzysektorowych $+X/-s$ i $+Z/+s$. Zaobserwowano pięć takich przypadków. Granice międzysektorowe nie są widoczne na obrazach optycznych ale wykonane topogramy rentgenowskie potwierdziły usytuowania defektów w tych miejscach.

Wreszcie ostatnim argumentem jest statystycznie częstsze występowanie wtrąceń w sektorach zawierających dyslokacje w stosunku do sektorów bezdyslokacyjnych. Sytuację taką ilustruje topogram odbiciowy (041) zamieszczony na rys. 2b. Widać na nim, że wtrącenie typu C, usytuowane wśród dyslokacji, samo stało się źródłem defektów liniowych. Wygenerowana wiązka linii rozciąga się dokładnie wzdłuż ogona uwidocznionego na zdjęciu 2a. Może to wskazywać na uzależnienie kreacji ogona od obecności dyslokacji.

Otrzymane dotychczas wyniki uzasadniają przypuszczenie, że wtrącenia powstają na drodze wbudowywania się w rosnący kwarc stało-fazowych zespołów krystalicznych uformowanych poza monokryształem. Świadczy o tym niepowtarzalność kształtów, różnorodność budowy i znaczna rozpiętość wymiarów defektów. Wydaje się ponadto, że układanie się wtrąceń "równoległe" do powierzchni wzrostu może być wynikiem oddziaływań elektrostatycznych pomiędzy powierzchnią kryształu a zaadsorbowaną cząstką.

4.2. Odwzorowanie wtrąceń za pomocą rentgenowskiej topografii Berga-Barretta

Skorzystanie z metody topografii rentgenowskiej wynikało z potrzeby uzyskania informacji w jakim stopniu wtrącenie deformuje sieć krystaliczną kwarcu. Wybrano technikę odbiciową Berga-Barretta, w której promieniowanie rentgenowskie penetruje jedynie warstwę przypowierzchniową kryształu. Rozwiązanie konstrukcyjne zastosowanego układu oraz fizyczne podstawy wyjaśniające mechanizm formowania się kontrastu na defektach strukturalnych można znaleźć w pracy [17]. Zaletą metody odbiciowej jest to, że poprzez umiejętny dobór refleksów możemy zmieniać głębokość wnikania wiązki rentgenowskiej uzyskując odwzorowania z różnych obszarów przypowierzchniowych. Sytuacje taką ilustrują topogramy przedstawione na rysunkach 4c i 4d. Pokazują one wtrącenia

typu A, B, C (również na rys. 4a i 4b) w refleksach $(4\bar{2}0)$ i (410) . Dla "płytkiego" odbicia $(4\bar{2}0)$, zapewniającego wnikanie jedynie do 40-50 μm , otrzymany obraz pokrywa się z optycznym obrazem reliefu powierzchni. Wychodzące na powierzchnię fragmenty wtrąceń, czarne pola na rys. 4a, odwzorowują się na topogramie jako jasne pola względem tła. Efekt ten można wytłumaczyć zakładając, że są to obrazy obszarów krystalicznych o różnej strukturze i orientacji w stosunku do matrycy. W takiej sytuacji nie tylko nie uczestniczą one w formowaniu wiązki ugiętej ale dodatkowo absorbują tę część promieniowania, która odbita od monokryształu przechodzi przez wtrącenie. Bardzo wyraźnie efekt ten uwidocznił się na sąsiednim topogramie (rys. 4b). Znacznie większa głębokość wnikania promieniowania w refleksie (410) , wynosząca około 150 μm , spowodowała pogłębienie różnicy zaczerwień pomiędzy obrazem wtrącenia i tłem.

Odwrotny układ kontrastów zarejestrowano dla obrazów, w których zachodzi wzajemne dopasowywanie się sieci krystalicznej defektu i kwarcu. Miejsca te odpowiadają silniejszym zaczerwieńom na topogramach. Stanowi to odzwierciedlenie wzrostu integralnej intensywności promieniowania odbitego przez sprężyste odkształcone płaszczyzny sieciowe matrycy. Lokalna deformacja płaszczyzn poszerza zakres krzywej odbicia, co prowadzi do zmian natężenia w wiązce ugiętej. Wartość efektywnego odkształcenia płaszczyzn może sięgać kilkudziesięciu minut kątowych. Określa to skalę deformacji, która dotyczy tych miejsc.

Analogiczne prawidłowości wystąpiły na zdjęciu 2b przedstawiającym wspomniane już wtrącenie typu C. Względnie większa powierzchnia obrazu zaczerwieńonego wynika z usytuowania defektu na głębokości około 60 μm . Przy takim położeniu i zastosowaniu odbicia (041) , dla którego promieniowanie wnika do 90 μm , uzyskany obraz pochodzi przede wszystkim ze sprężyste odkształconej warstwy SiO_2 , zawartej między defektem a powierzchnią kryształu. Przyczynki pochodzące bezpośrednio z obszaru wtrącenia odpowiadają dwu punktowym rozjaśnieniom w centralnej części zaczerwieńonego owalu.

Podsumowując wyniki uzyskane za pomocą metody Berga-Barretta należy przyznać, że zarejestrowany układ kontrastów potwierdził wcześniejsze przypuszczenia o stało-fazowym stanie materii tworzącej badane defekty. Jakkolwiek nie ustalono jaka jest wewnętrzna struktura tej materii, to jednak charakter obrazów rentgenowskich wskazuje, że wtrącenia powinny mieć budowę krystaliczną. Przesłanką świadczącą o tym jest obecność zmian kontrastu w obszarze przejściowym defekt-osnowa. Zmiany takie występują przy sprężystym dopasowywaniu się sieci przestrzennych różnych faz krystalicznych. Dla badanych defektów rozciągłość deformacji sprężystej, która mogła być wywołana tymi zjawiskami wynosiła jedynie 10÷30% przeciętnej średnicy obiektu. Oznacza to, że wtrącenia generują krótko zasięgowe pola odkształceń sieci krystalicznej kwarcu.

4.3. Rentgenowska analiza spektralna wtrąceń

Badania składu chemicznego wtrąceń wykonano za pomocą mikroanalizatora rentgenowskiego firmy JEOL, typ JXA-3A. Urządzenie to ma niewielki kąt odbioru promieniowania wzbudzanego w preparacie, wynoszący około 20° . W tej sytuacji istotne znaczenie miało właściwe przygotowanie powierzchni zgładów wtrąceń. Operację szlifowania wykonywano na tarczy żeliwnej stosując zawiesinę wodną Al_2O_3 . Następnie polerowano powierzchnię tlenkiem ceru i odfuszczano alkoholem izopropylowym. Mimo podjętych zabiegów niektóre zgłady charakteryzowały się kilkudziesięciomikrometrowymi porami. W celu uniknięcia gromadzenia się ładunku w badanym obszarze naparowywano próbki warstwą węgla i nanoszono kontakty elektryczne z koloidalnego srebra.

Obserwacje wykonywano przy napięciu 25 kV zapewniającym dla próbek o gęstości $\rho = 2,6 \text{ g/cm}^3$ rejestrację promieniowania NaK_{α} i SiK_{α} z głębokości krytycznej około $3\pm 3,5 \mu\text{m}$ a promieniowania NiK_{α} i FeK_{α} z głębokości około $2,5\pm 3 \mu\text{m}$ [18]. Rozdzielczość w szerokości limitowała efektywna średnica wiązki elektronów, która wynosiła około $2 \mu\text{m}$. Identyfikację pierwiastków oparto na detekcji promieniowania charakterystycznego linii K_{α} stosując następujące monochromatory: KAP (Na, Mg, Al), mika (Si), kwarc (K, Ti, Cr, Mn, Fe, Ni, Cu). Brak odpowiednio cienkiej folii do okienek spektrometru uniemożliwiało oznaczenia tlenu. W praktyce identyfikacją można było objąć pierwiastki o liczbie atomowej większej niż 9. Badania skoncentrowano na obserwacji powierzchniowego rozmieszczenia pierwiastków, przy czym dla niektórych wtrąceń rozszerzono pomiary o analizę liniową. Przybliżoną ocenę składu chemicznego wykonano w centralnych obszarach wtrąceń. W sumie udało się przeanalizować osiem przypadków wtrąceń, wśród których były defekty typu A, B i C z różnych procesów monokrystalizacji.

Wykaz obecności pierwiastków w kolejno badanych obiektach zawiera tabela 2, natomiast charakterystyczne rozmieszczenie wymienionych składników pokazano na przykładzie wtrącenia 1 (rys. 5b, 5c, 5d, 5e, 5f) i 8 (rys. 6b, 6c, 6d, 6e, 6f). Jak łatwo zauważyć, krzem, żelazo i sód występowały w każdym przypadku. Były to jedyne pierwiastki, jakie wykryto w prostych obiektach monolitycznych typu A (rys. 6b, 6c, 6d). Można więc podejrzewać, że są to nie tylko podstawowe, ale również wyjściowe składniki tych wtrąceń. Pozostałe pierwiastki, obserwowane w zabudowanych wtrąceniach typu C, wykazywały tendencję do występowania w formie wyizolowanych skupisk, np. Ni i Cr (rys. 5e, 5f) czy Ni i Al (rys. 6e, 6f). Efekt ten odzwierciedla różnice składu chemicznego indywidualnych krystalitów, które mogą być wywołane zarówno różnorodnością ziaren stali stanowiącej zarodki poszczególnych obiektów, jak i lokalnymi różnicami koncentracji zanieczyszczeń metalicznych osadzających się na powierzchniach krystalitów. W żadnym wtrąceniu nie wykryto potasu, miedzi i manganu.

Wykaz pierwiastków wykrytych w poszczególnych wtrąceniach

Nr wtrącenia	1	2	3	4	5	6	7	8	8
Nr procesu	I	I	II	II	II	III	III	III	III
Typ defektu	C	C	A	B	C	B	C	C	A
Si	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Fe	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Na	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Ni	+	-	-	-	+	+	-	+	-
Al	-	-	-	-	+	+	-	+	-
Cr	+	-	-	-	-	-	-	+	-
Mg	+	-	-	-	-	-	-	-	-
Ca	-	-	-	-	-	-	-	+	-

Znaki "+" i "-" oznaczają obecność i nieobecność pierwiastka

Istotne znaczenie w rentgenowskich badaniach spektrometrycznych miała analiza ilościowa. Pomiaru wykonywano przy napięciu 25 kV i prądzie próbki 300 nA. Do obliczeń koncentracji pierwiastków przyjmowano średnią wartość natężenia linii z kilku punktów pomiarowych skupionych w badanym mikroobszarze wtrącenia. Przy oznaczaniu żelaza i niklu korzystano z wzorców czystych spektralnie pierwiastków. Krzem określano w odniesieniu do zawartości w osnowie SiO_2 , a sód - w odniesieniu do zawartości w NaCl . Uzyskane koncentracje sodu były znacznie zaniżone z powodu intensywnej sublimacji jonów Na^+ pod wiązką elektronów oraz silnej absorpcji promieniowania $\text{NaK}\alpha$ przez obecne we wtrąceniu żelazo i krzem. Podobnie koncentracje krzemu mogły być niższe od rzeczywistych ze względu na efekt silnej absorpcji promieniowania charakterystycznego $\text{SiK}\alpha$ przez Fe i Na. Zestawienie uzyskanych wartości przedstawia tabela 3. Łatwo zauważyć, że suma średnich koncentracji: Si, Fe i Na nie przekracza nawet 50%. Oznacza to, że wtrącenia zawierają również inne pierwiastki. Spośród kilku możliwości należy tutaj wyróżnić nie identyfikowany tlen. Jego pochodzenie jest oczywiste a stężenie w roztworze zdecydowanie największe. Ogólnie wiadomo, że jony krzemu i metali wykazują dużą zdolność do tworzenia połączeń z jonami tlenu. Można więc podejrzewać, że badane wtrącenia reprezentują mieszaninę krzemianów, w skład których musi wchodzić żelazo i sód.



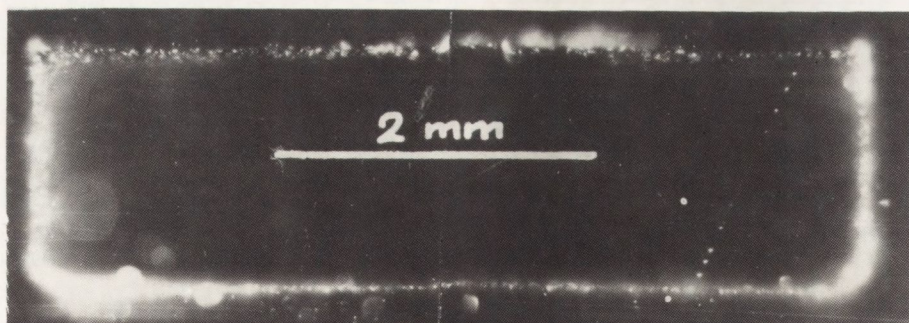
Rys. 1. Optyczne obrazy wtrąceń uzyskane w świetle rozproszonym:
a - obiekt monolityczny typu A, b - agregat krystaliczny typu B, c - zwarty poli-
kryształ typu C.

Kierunek zaznaczonych odcinków pokazuje kierunek frontu krystalizacji

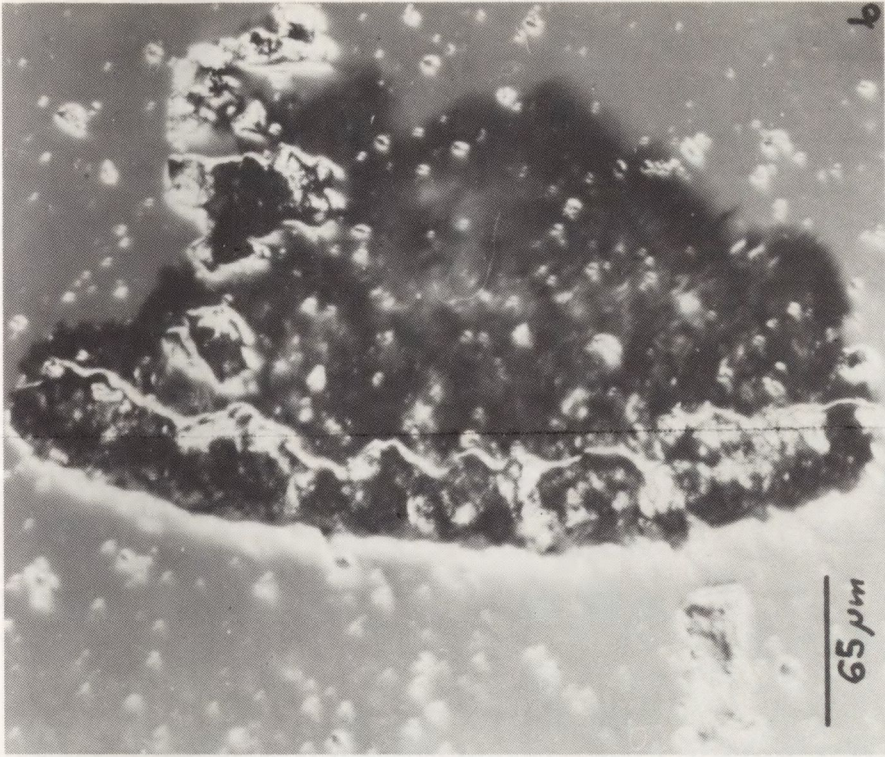
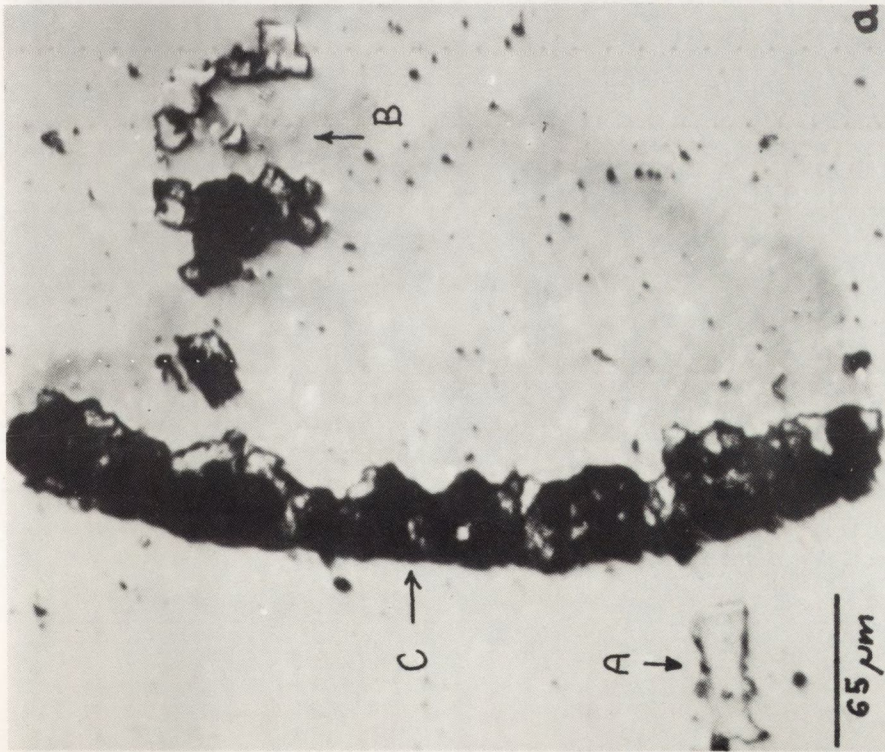
<http://rcin.org.pl>



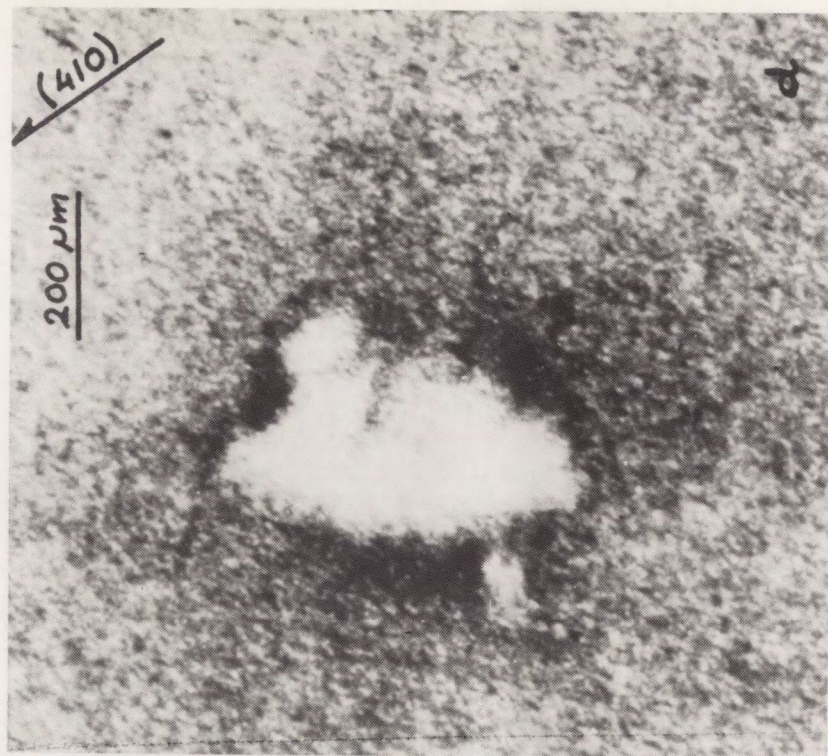
Rys. 2. a - optyczny obraz wtrącenia z "ogonem", zaznaczony odcinek pokazuje kierunek krystalizacji sektora Z zawierającego defekt, b - odbiciowy topogram rentgenowski pokazanego wtrącenia, obszar ogona jest wypełniony dyslokacjami, liniowy kontur z lewej strony zdjęcia odpowiada granicy między zarodźką a sektorem Z.



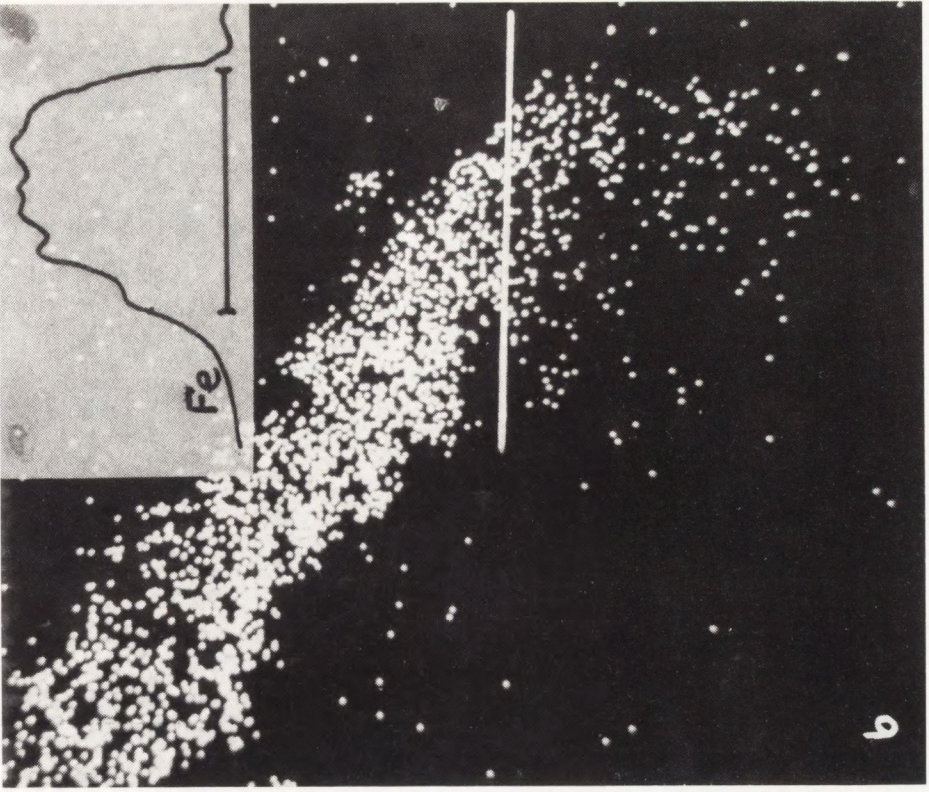
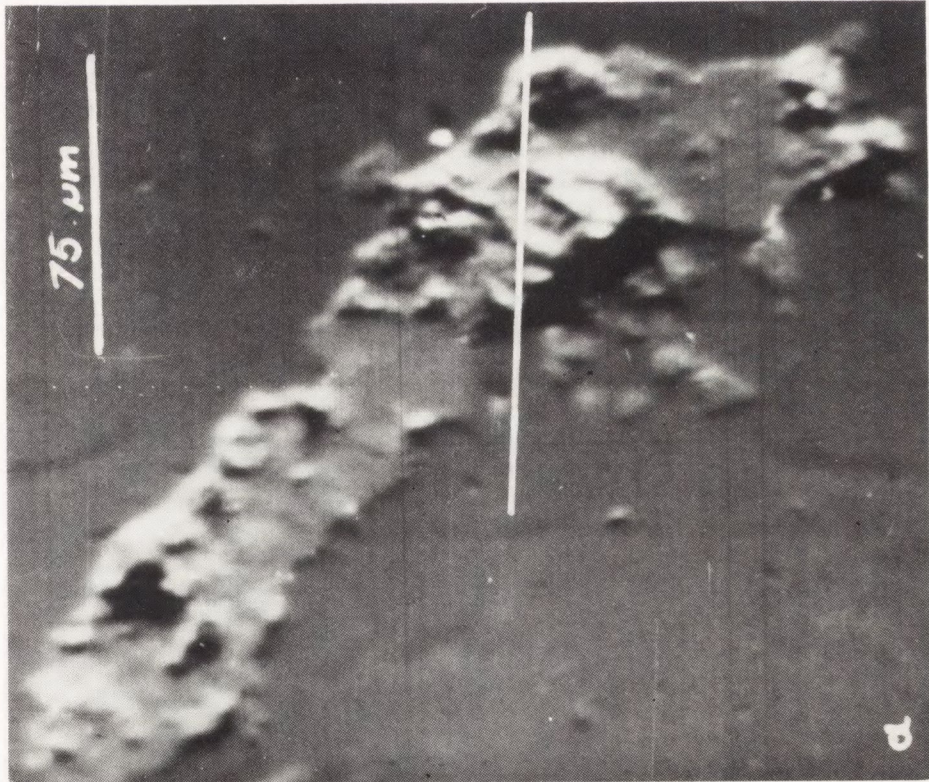
Rys. 3. Optyczny obraz światła rozproszonego na mozaice krystalitów uwiecznionych wzdłuż granicy zarodźki z sektorami wzrostu, tzw. "owal zarodźki".



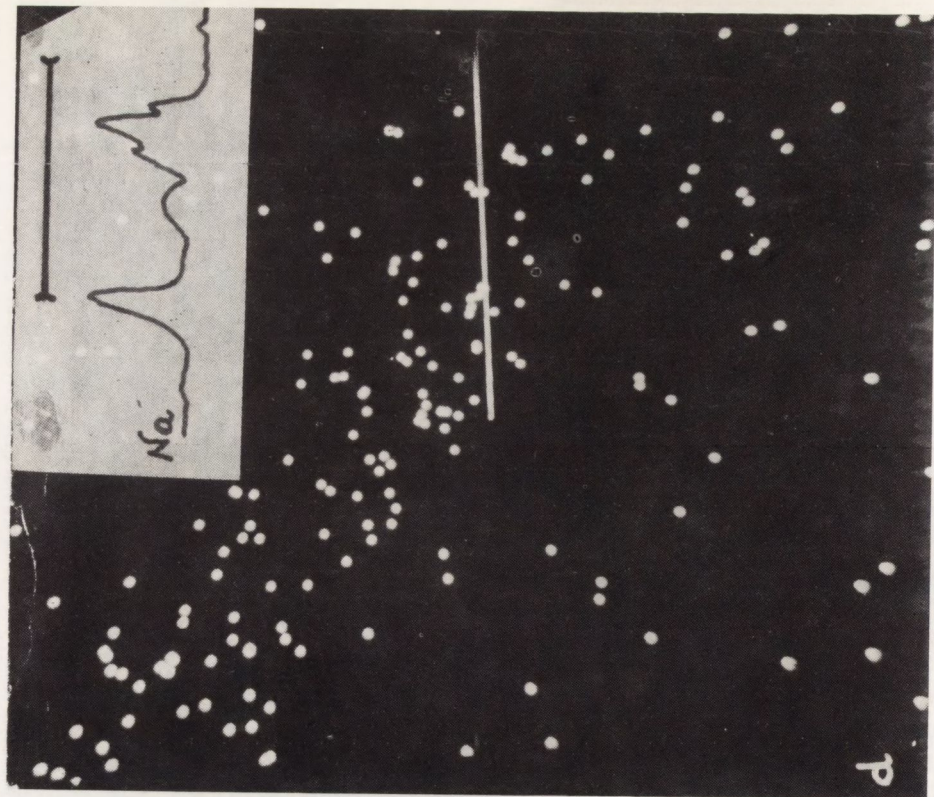
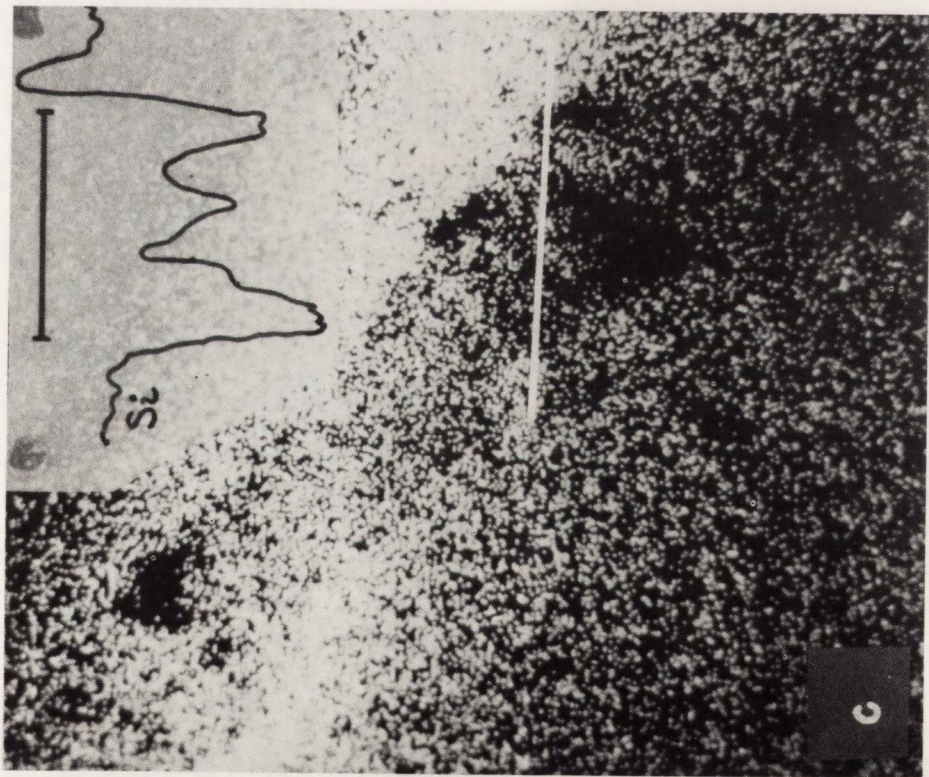
Rys. 4a, b



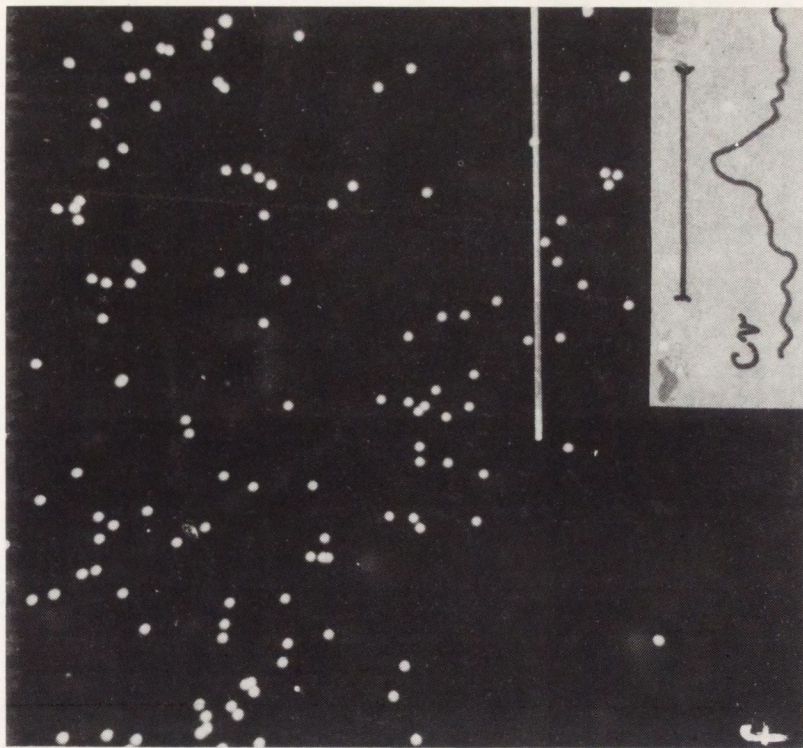
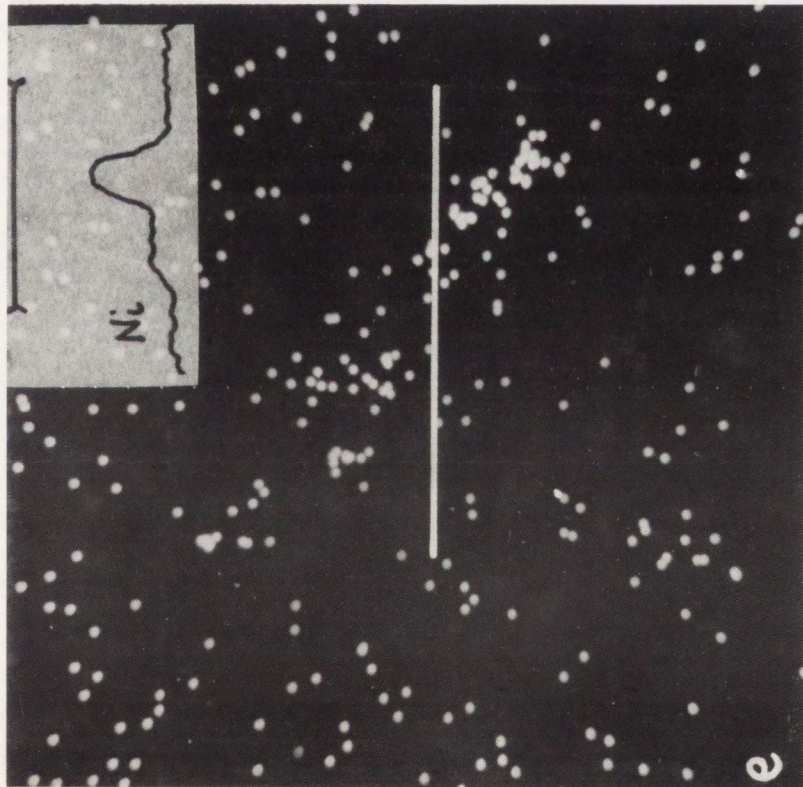
Rys. 4. Optyczne i rentgenowskie obrazy odbiciowe skupiska zawierającego obiekt typu A, B i C. Kierunek wzrostu monokryształu prostopadły do płaszczyzny zdjęć. Topogramy 4c i 4d ujawniają różnice kształtu obszaru zdeformowanego przy powierzchni i w głębi próbki.



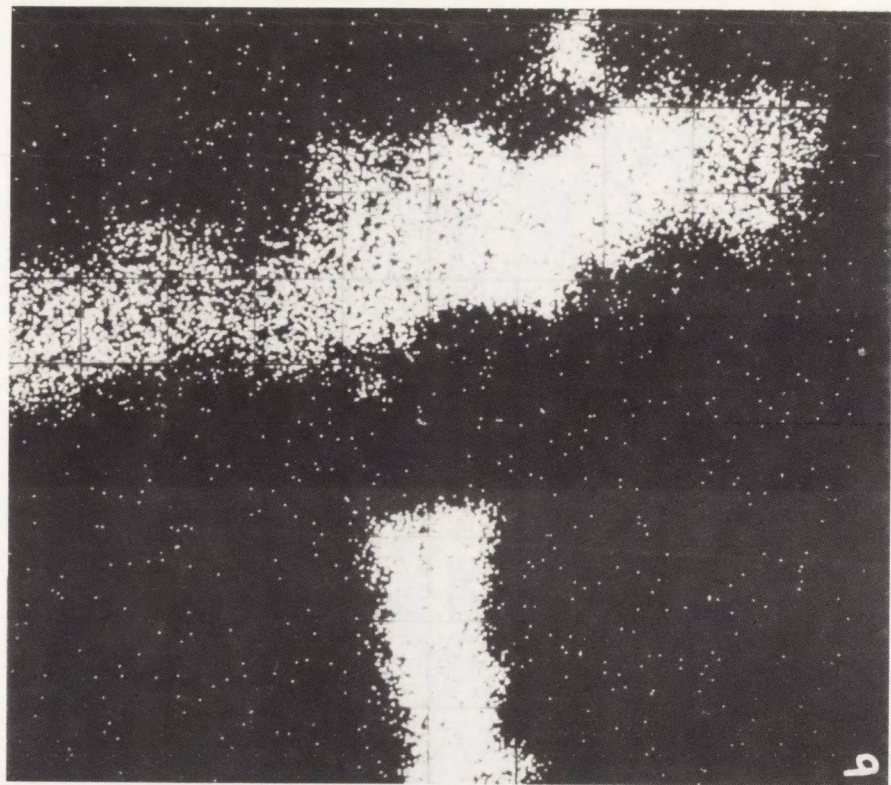
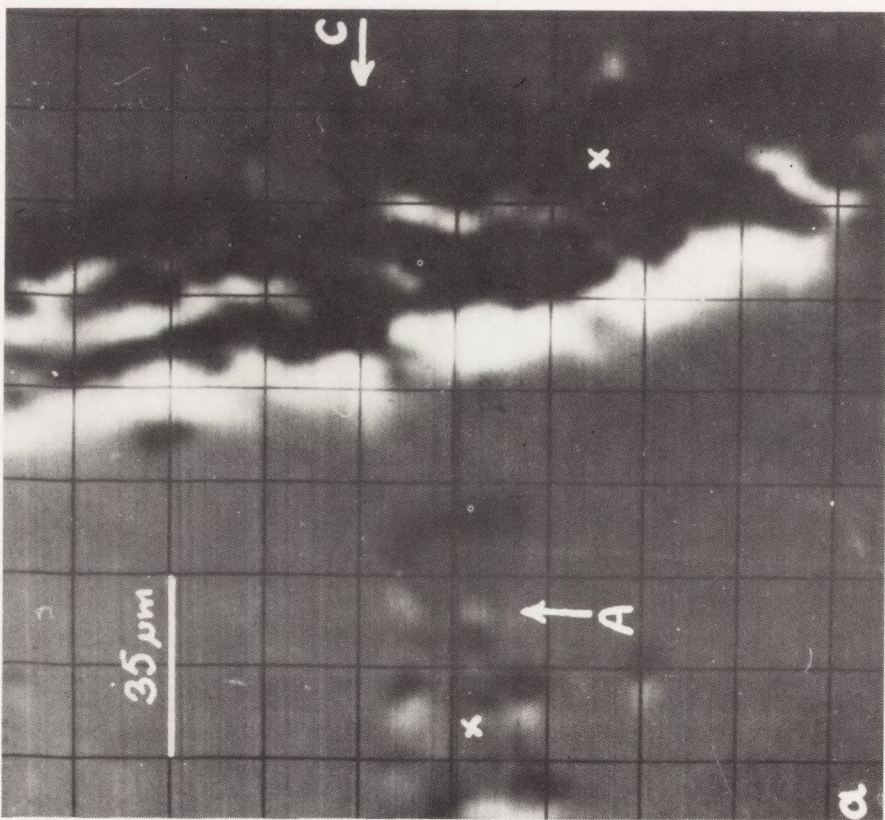
Rys. 5a,b



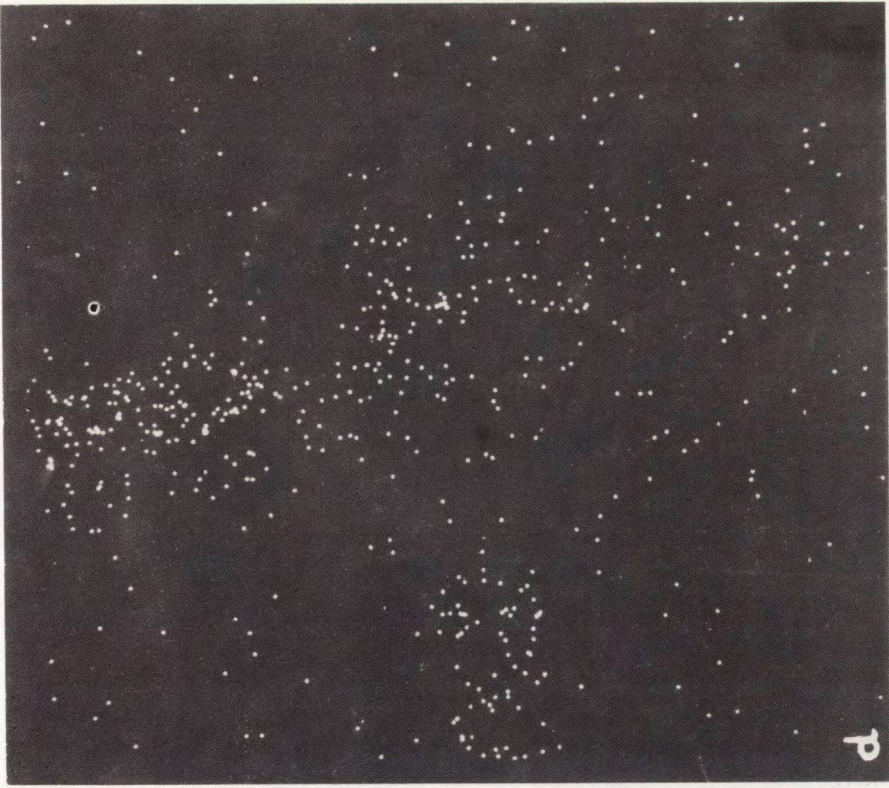
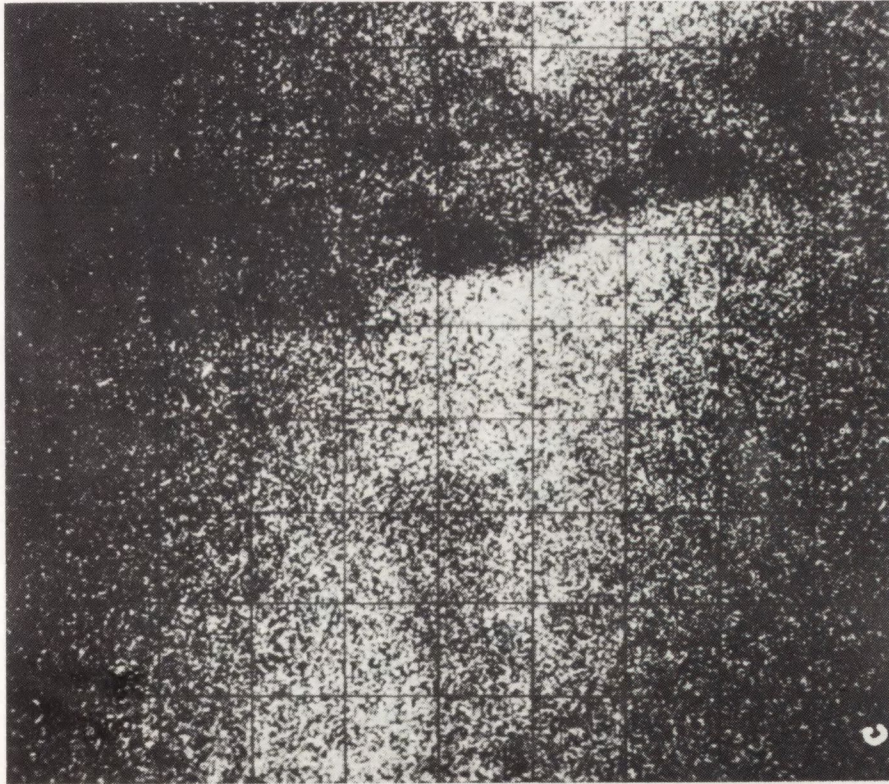
Rys. 5c, d



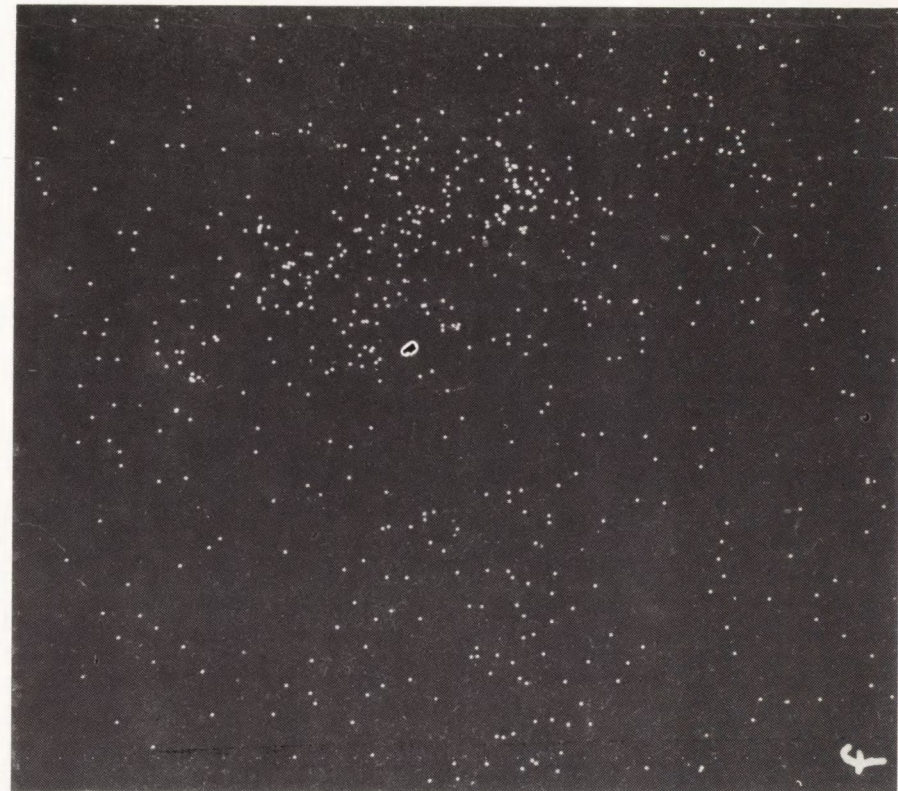
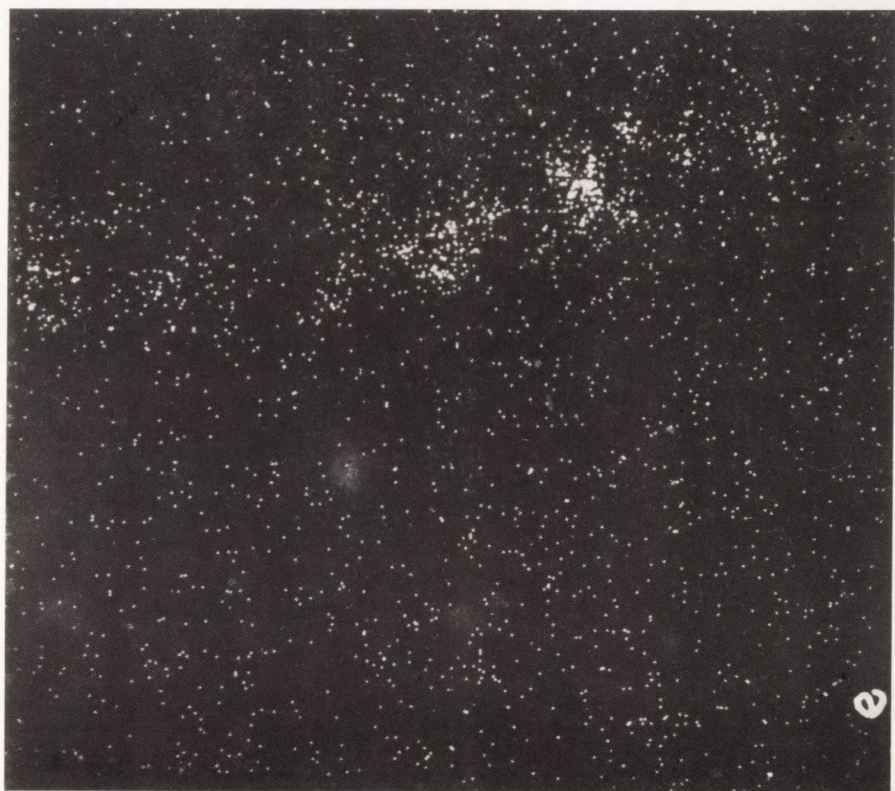
Rys. 5. Rozmieszczenia powierzchniowe i zmiany koncentracji pierwiastków wzdłuż zaznaczonych linii we wtrąceniu oznaczonym w tabeli 2 numerem 1: a - obraz elektronowy odbiciowy, b - rozmieszczenie i krzywa koncentracji Fe, c - rozmieszczenie i krzywa koncentracji Si, d - rozmieszczenie i krzywa koncentracji Na, zauważalny wzrost ilości sodu na brzegach wtrącenia, e - rozmieszczenie i krzywa koncentracji Ni, f - rozmieszczenie i krzywa koncentracji Cr



Rys. 6a, b



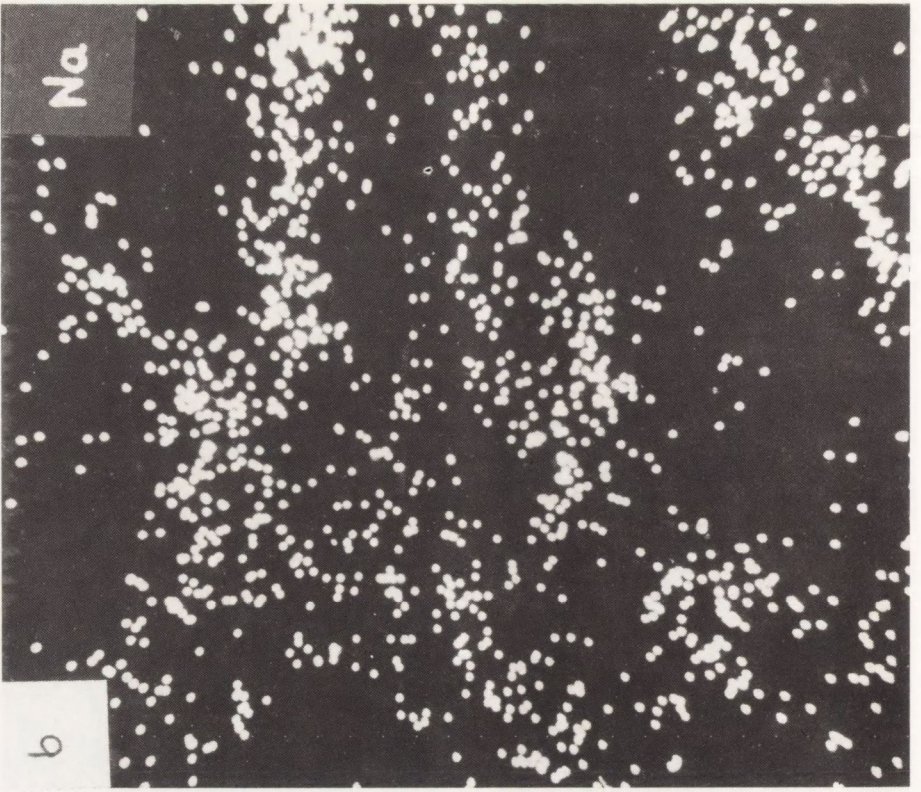
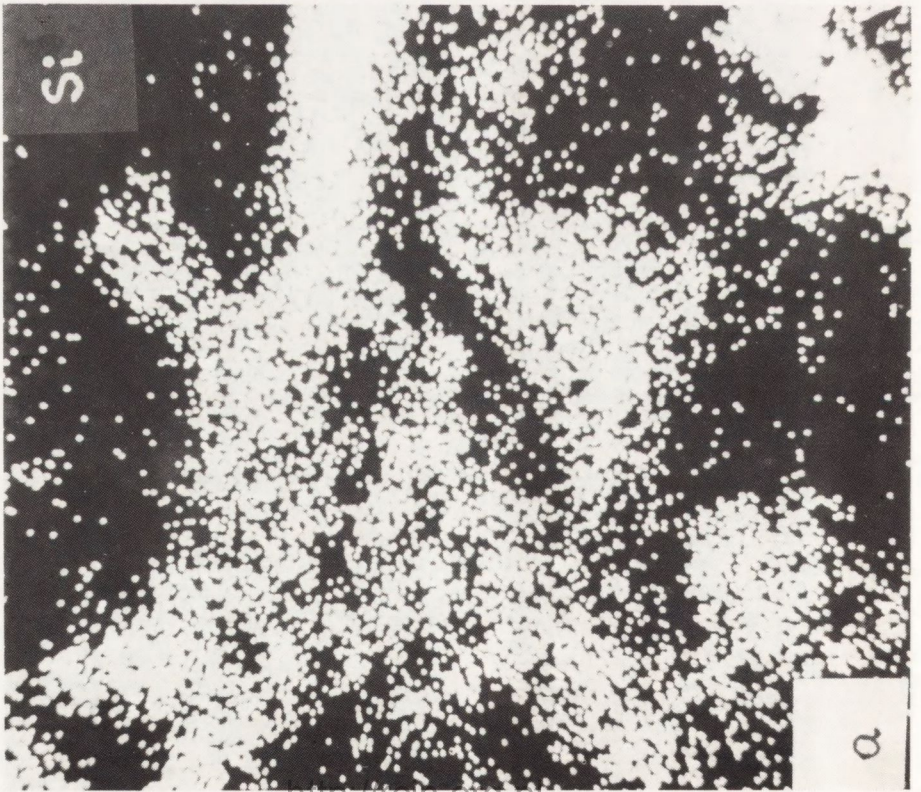
Rys. 6c, d



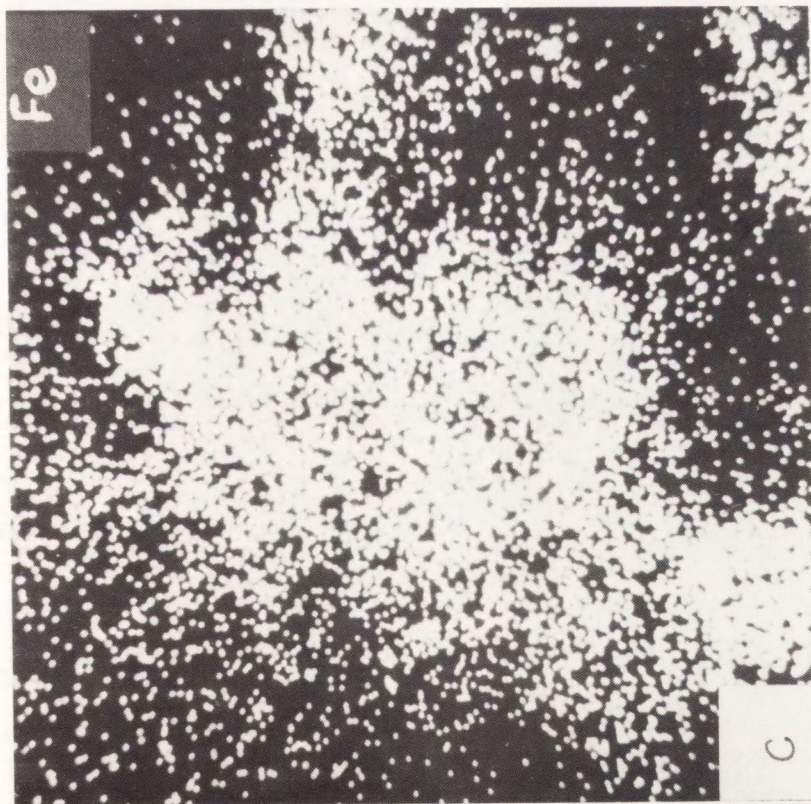
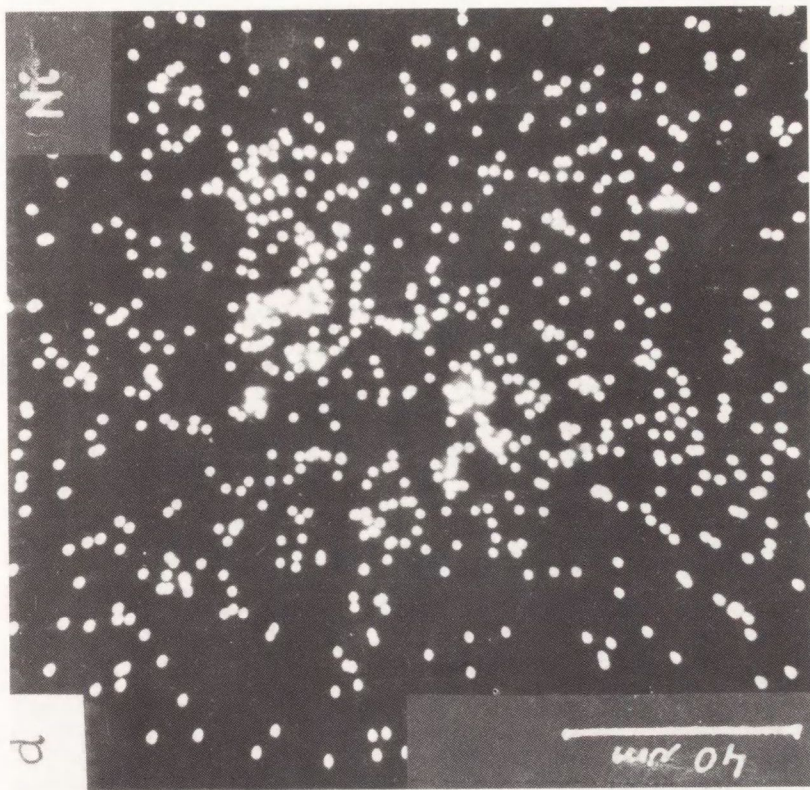
Rys. 6e, f



Rys. 6. Rozmieszczenia powierzchniowe Fe, Si, Na, Ni, Al, Ca
we wtręciach oznaczonych w tabeli 2 numerami 8A i 8C:
a - relief, b - rozmieszczenie Fe, c - rozmieszczenie Si, d -
rozmieszczenie Na, e - skupiskowy charakter występowania Ni,
f - rozmieszczenie Al, g - rozmieszczenie Ca



Rys. 7a, b



Rys. 7c, d

Rys. 7. Rozmieszczenia pierwiastków w polikrystalicznej grudce pobranej z osadu zastalnego na przegrodzie autoklawu: a - rozmieszczenie Si, b - rozmieszczenie sodu w obszarach występowania krzemu, c - rozmieszczenie Fe, d - rozmieszczenie Ni

Zestawienie koncentracji Si, Fe, Na, Ni w wybranych wtrąceniach

Nr wtrące- nia	Koncentracje [% wag.]									
	5	5	5 _s	7	7	7	7 _s	8C	8A	8 _s
Si	24,1	26,5	25,3	29,7	27,5	21,6	26,3	26,9	25	26
Fe	13,7	8	10,9	12,7	10	10	10,9	10,7	11,3	11
Na	2,3	2,9	2,6	1,3	2,1	1,8	1,7	1	1,7	1,4
Ni	2,5	0,8						2,3		

Koncentracje podane w kolumnach 5_s, 7_s, 8_s odpowiadają wartościom średnim.

Obok żelaza i sodu należy liczyć się z obecnością litu, który występuje nie tylko w krzemianach naturalnych, np. liberycie $\text{Li}_2\text{BeSiO}_4$ czy zektzerycie $\text{LiNaZrSi}_6\text{O}_{15}$, ale również w syntetycznym $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$. Aniony $[\text{CO}_3]^{2-}$ z Li_2CO_3 występują bardzo rzadko i tylko w glinokrzemianach, a aniony $[\text{NO}_2]^-$ z NaNO_2 nie zostały zidentyfikowane w jakimkolwiek krzemianie [19].

Podsumowując wyniki analiz spektrometrycznych możemy przyjąć, że uzasadniają one podejrzenie co do krzemianowego charakteru wtrąceń. Skład chemiczny wtrąceń, obok wykrytych jonów krzemu i wysoce prawdopodobnej obecności jonów tlenu, powinien również zawierać kationy następujących metali: Fe, Na, Ni.

4.4. Rentgenowska analiza fazowa wtrąceń

Biorąc pod uwagę niekompletność wyników spektrometrycznych zdecydowano się wykonać analizę fazową wtrąceń chcąc w ten sposób uzyskać bliższą informację na temat podstawowego składu chemicznego badanych obiektów. Metodyka analizy fazowej w mikroobszarach wymaga spełnienia szeregu ostrych warunków decydujących o ostatecznym powodzeniu wykonanych pomiarów. W przypadku analizowanych wtrąceń należało zadbać o to, żeby w tworzeniu linii interferencyjnych brała udział jak największa ilość przypadkowo zorientowanych kryształitów. W tym celu wybrano do badań monokryształy zawierający rozbudowane wtrącenie typu C (tabela 2 nr 7) wprawiając go dodatkowo w ruch obrotowy. Odstroniony obszar defektu ustawiono w punkcie przecięcia osi obrotu kamery RKW 86 z osią padającej wiązki rentgenowskiej [21]. Średni wymiar badanego obszaru wynosił około 200 μm , a średnica skolimowanej wiązki 500 μm . Kryształ wykonywał oscylacje w 15-stopniowym zakresie kątów połytku. Do rejestracji wiązek odbitych wybrano bardzo czuły film rentgenowski XH, który umieszczano za 20 μm filtrem niklowym

w kasiecy cylindrycznej. Kamere łączyono kolimatorem z lampą rentgenowską generatora URS 0,02. Wykorzystywano promieniowanie CuK_{α} emitowane z mikroogniska o efektywnych wymiarach $50 \times 20 \mu\text{m}^2$.

Wykonano trzy naświetlenia. Przy ustawieniu oscylacji próbki wokół kąta połysku równego 90° uzyskano, obok refleksów warstwicznych pochodzących od kwarcu, dodatkowe refleksy odpowiadające dyfrakcji z obszaru wtrącenia. Wynikiem tym udokumentowano krystaliczną naturę analizowanej substancji. Jednak liczba i rozkład dodatkowych plamek zarejestrowanych na rentgenogramie świadczyły o uczestnictwie niewielkiej liczby krystalitów w formowaniu obrazu. Brak linii debajowskich, nawet w postaci kropkowanych pierścieni, przesądził o niecelowości dalszej kontynuacji prób w tym kierunku. Można podejrzewać, że stopień zagęszczenia i rozkład orientacji krystalitów w badanym skupisku był niewystarczający do uzyskania debajogramu nawet przy zupełnym wyizolowaniu obiektu z osnowy i zastosowaniu pełnego obrotu próbki.

4.5. Rentgenowska analiza spektralna osadów

Przed rozpoczęciem analiz dyfraktometrycznych wykonano spektrometryczne badania składu chemicznego substancji osadowych. Dwa istotne powody uzasadniały celowość tych prac:

- sprawdzenie, czy w skład badanych substancji wchodzi pierwiastki zidentyfikowane we wtrąceniach,
- uproszczenie analizy fazowej osadów poprzez ograniczenie zakresu poszukiwań do związków chemicznych zawierających wykryte i prawdopodobne składniki.

Do analizy wybrano sześć grudek polikrystalicznych o rozmiarach od 1 do 2 mm, różniących się zabarwieniem. Obiekty o odcieniach jasnoszarym, jasnofioletowym i fioletowym pobrano z osadu zestalonego na przegrodzie autoklawu, natomiast agregaty o barwie czerwono-brunatnej, zielonej i czarnej - ze szlamu poprocesowego. Cząstki zatopiono w żywicy epoksydowej zwracając uwagę, żeby obszary przeznaczone do badań były możliwie gładkie. Podczas prób przepolerowania powierzchni następowało wykruszanie się poszczególnych krystalitów z grudek. W tej sytuacji przeprowadzono obserwacje na naturalnych ścianach kryształów. Warunki pomiarów były analogiczne do stosowanych podczas analizy wtrąceń. Spośród uzyskanych obrazów zaprezentowano serię czterech zdjęć (rys. 7a, 7b, 7c, 7d) ilustrujących rozmieszczenia krzemu, żelaza, sodu i niklu w grudce o zabarwieniu jasnofioletowym. Przedstawione rozmieszczenia odzwierciedlają pewne wspólne prawidłowości, które zaobserwowano również na obrazach dotyczących pozostałych cząstek.

Żelazo, krzem i sód występowały powszechnie w badanych obiektach. W kilku grudkach wykryto nikiel w postaci niezależnych skupisk albo w obszarach obecności żelaza (rys. 7b, 7d). Drobne "wydzielenia" glinu stwierdzono w dwóch przypadkach. W cząstkach o zabarwieniu fioletowym i jasnofioletowym zarejestrowano odpowiednio obszary w których występował krzem i sód (rys. 7a, 7c). Nie wykryto chromu, magnezu, manganu, miedzi i potasu. Analiza półilościowa potwierdziła, że krzem, żelazo i sód są podstawowymi składnikami badanych osadów.

4.6. Analiza dyfrakcyjna substancji osadowych i powłok ochronnych

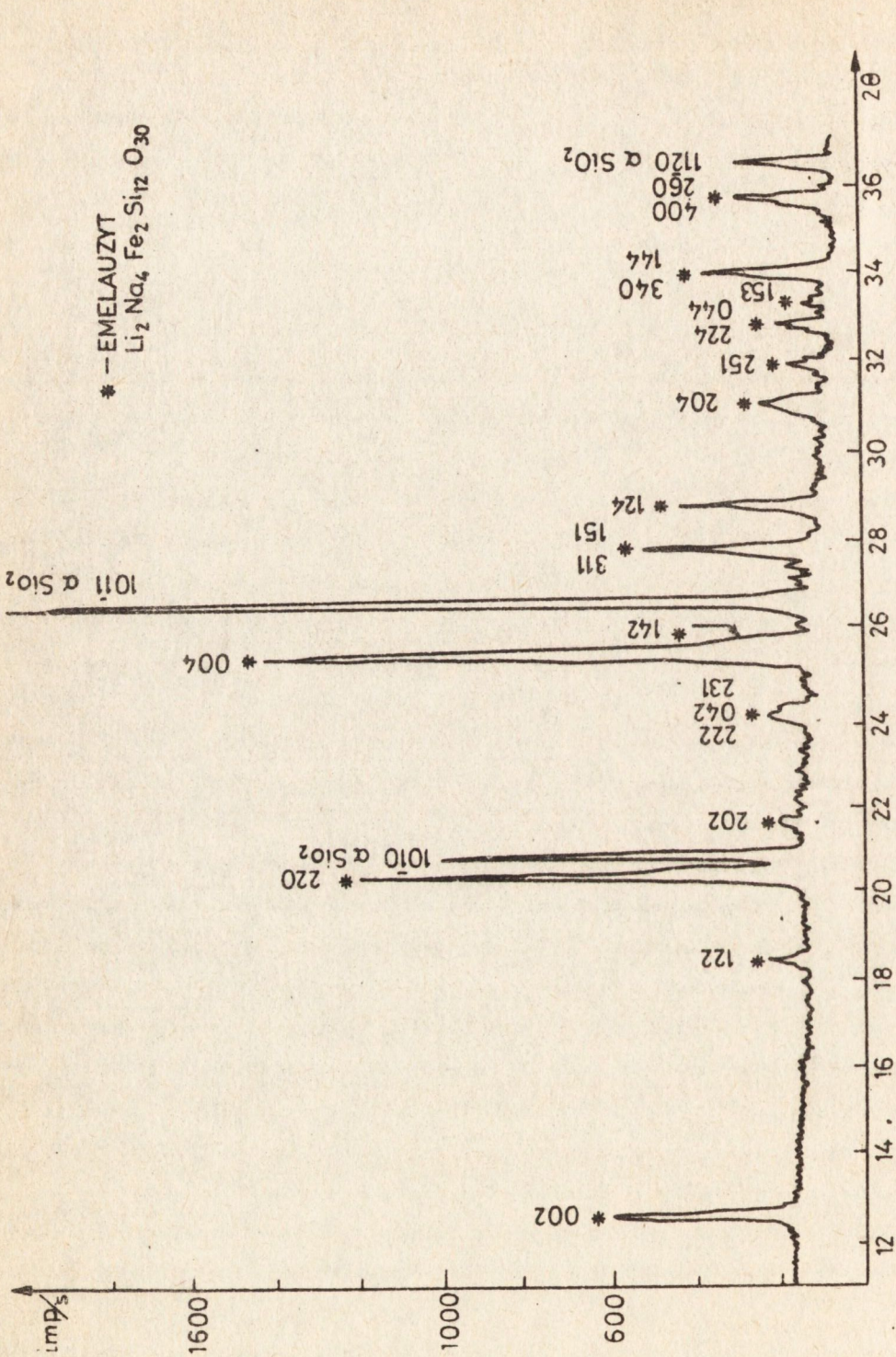
W wykonanej pracy podstawowe znaczenie miały badania faz krystalicznych substancji osadowych. Uzyskanie w tym zakresie wiarygodnych wyników było szczególnie pożądane, ponieważ umożliwiało opracowanie wariantów prób technologicznych.

Pomiary wykonywano za pomocą radzieckiego dyfraktometru rentgenowskiego DRON 2. Warunki w jakich prowadzono rejestrację promieniowania były następujące: napięcie i prąd lampy - 40 kV i 10 mA, promieniowanie - $\text{CuK}\alpha$, ognisko liniowe, 6° kąt odbioru promieniowania z lampy, jeden układ szczelin Sollera, pozioma rozbieżność kątowa wiązki za układem kolimacyjnym - $4,5^\circ$, promień koła dyfraktometru - 190 mm, prędkość kątowa licznika - $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$, pozioma rozbieżność wiązki rejestrowanej - $0,10^\circ$, filtr nikielowy $20 \mu\text{m}$, licznik scyntylicyjny z analizatorem okienkowym amplitudy impulsów, stała czasowa i zakres zliczeń integratora - 2 s i 10^3 imp^{-1} , szybkość przesuwu papieru w rejestratorze - $1 \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}$, znacznik kątów $\infty 0,1^\circ$.

Przed każdym pomiarem ucierano niewielką ilość pobranej substancji w tyglu z węglika krzemu. Otrzymany proszek prasowano w cylindrycznej kuwecie i umieszczano na goniometrze. Zapis dyfraktogramu realizowano w zakresie kątów 2θ od 10° do 60° z dokładnością $\pm 6'$. W substancji pobranej z dolnej powierzchni korka autoklawu zidentyfikowano obecność trygonalnego kwarcu (zgodność 25 linii) oraz emelauzytu (krzemianu żelazowo-sodowo-litowego) krystalizującego w układzie rombowym (zgodność 12 linii). Zawartość krzemianu była poniżej 10%. Jasnofioletowy nalot, który pokrywał ścianę (210) monokryształu usytuowanego na I piętrze wieszaka, zawierał zarówno kwarc (14 linii) jak i emelauzyt (20 linii). Ilość kwarcu była większa niż krzemianu.

Zestawiony osad zebrany ze środkowego obszaru przegrody autoklawu stanowił mieszaninę kwarcu (16 linii) i emelauzytu (21 linii). Stężenia obu faz mogły być porównywalne.

Dla dwóch następnych preparatów uzyskano analogiczne dyfraktogramy. Zarówno w próbce pobranej z zewnętrznego obszaru przegrody jak i w szlamie poprocesowym, zgromadzonym na dnie autoklawu, dominującym składnikiem był emelauzyt (zgodność 29 linii). Zawartości kwarcu nie przekraczały 10% wagowych badanych mieszanin.



Rys. 8. Fragment dyfraktoqramu krzemianu żelazowo-sodowo-litowego $\text{Li}_2\text{Na}_4\text{Fe}_2\text{Si}_6\text{O}_{30}$, zakres zmian kąta 2θ od 12° do 36°

Kolejne analizy wykonane dla substancji wykrystalizowanych w II i III procesie syntezy potwierdziły, że formowany obok kwarcu krzemian żelazowo-sodowo-litowy jest powszechnym i charakterystycznym związkiem procesów hydrotermalnych realizowanych w Cęntrum. Podstawą do identyfikacji emelauzytu były dane rentgenowskie zamieszczone w pracy Uptona i innych w 1978 roku [22]. Na publikację tę natrafiono po uzyskaniu informacji sugerującej, że otrzymywany hydrotermalnie krzemian w czasie monokryształizacji kwarcu może być izostrukuralny z minerałem o nazwie Emeleusite [23]. Emelauzyt wykryto w peralkalicznych trachitach wyspy Igdlutalik w okręgu Julianehaab (Płn. Grenlandia).

Porównując dane rentgenowskie dla emelauzytu z dyfraktogramami otrzymanymi w badaniach własnych uzyskano zgodność w zakresie 29 refleksów na ogólną liczbę 34 linii wymienionych przez Uptona. Były to następujące refleksy: (002)/7,001[±]0,189/, (122)/4,792[±]0,086/, (220) i (040)/4,352[±]0,073/, (202)/4,087[±]0,06/, (222) i (042)/3,697[±]0,05/, (231)/3,666[±]0,05/, (004)/3,501[±]0,05/, (142)/3,463[±]0,046/, (311)/3,109[±]0,041/, (151)/3,192[±]0,038/, (124)/3,090[±]0,035/, (204)/2,875[±]0,033/, (251)/2,801[±]0,090/, (224) i (044)/2,728[±]0,028/, (153)/2,687[±]0,027/ (340) i (144)/2,629[±]0,026/, (260) i (400)/2,520[±]0,023/, (324) i (006)/2,333[±]0,02/, (271)/2,195[±]0,018/, (164) i (440)/2,178[±]0,018/, (353)/2,142[±]0,018/, (206) i (344)/2,117[±]0,015/, (280), (424)/1,990[±]0,014/, (520)/1,963[±]0,014/, (531) i (191)/1,885[±]0,012/, (355) i (175)/1,827[±]0,011/, (346) i (008) 1,752[±]0,010/, (1.10.0), (157)/1,209[±]0,010/, (544)/1,620[±]0,008/.

Pozostałe refleksy wymienione przez Uptona i innych mogły być nie zarejestrowane ze względu na małe intensywności i przesłaniający wpływ sąsiednich linii α kwarcu. W powyższym wyszczególnieniu podano w nawiasach ukośnych odległości międzyplaszczynowe razem z przedziałami dokładności wynikającymi z błędów popełnianych przy odczycie kąta Bragga. Rysunek 7 przedstawia fragment dyfraktogramu wykonanego dla osadu pochodzącego z centralnej części przegrody z III procesu wzrostu. Widać, że obok linii krzemianu występują wyraźne linie α SiO₂.

Omawiane dotychczas wyniki dotyczyły analiz fazowych pozostałości poprocesowych, które dają się łatwo usunąć podczas międzyprocesowych operacji mycia elementów wieszaka i ścian autoklawu. Należy jednak podkreślić, że nie są to jedyne pozostałości. Drugą kategorię reprezentują trudno usuwalne powłoki, które "narosły" na powierzchniach metalowych w czasie wcześniejszych procesów hydrotermalnych. Warstwom tym przypisuje się funkcje ochronne polegające na osłanianiu stali przed korozją. Analiza fazowa preparatów proszkowych tych warstw wykazała obecność tylko emelauzytu. Badania wykonywano na próbkach powłok pobranych z różnych elementów wieszaka. Uzyskano zgodność 32 linii z wykazem Uptona nie obserwując równocześnie refleksów kwarcu.

W świetle powyższego wyniku można podejrzewać, że cząstki emelauzytu osadzające się na przegrodzie i dnie autoklawu pochodzą z warstw ochronnych częściowo ulegających podtrawianiu w trakcie procesu. Ograniczone trawienie powłok jest prawdopodobne szczególnie w miejscach o dużej ruchliwości cieczy i niższym stężeniu krzemionki.

Skład, własności fizyczne i struktura krzemianu żelazowo-sodowo-litowego zostały omówione w pracach [22, 24]. W perspektywie kontynuacji badań oraz rozpoczęcia prób technologicznych należy zwrócić uwagę na niektóre informacje podane w tych publikacjach. Emelauzyt o wzorze teoretycznym $\text{Li}_2\text{Na}_4\text{Fe}_2^{III}\text{Si}_{12}\text{O}_{30}$ zawiera 2,91% Li_2O , 11,29% Na_2O , 15,55% Fe_2O_3 i 70,25% SiO_2 . Krystalizuje w układzie rombowym, a więc nie jest izostrukturalny z α kwarcem. Komórka elementarna jest centrowana na ścianach (100) a jej wymiary są następujące: $a = 10,072 \text{ \AA}$, $b = 17,337 \text{ \AA}$, $c = 14,004 \text{ \AA}$. Sieć przestrzenna składa się z pofalowanych podwójnych łańcuchów krzemotlenowych biegnących w kierunku osi (100). Kationy Li^+ , Fe^{3+} , Na^+ wiążące tetraedry w sąsiednich łańcuchach występują w różnych koordynacjach tlenowych. W warunkach normalnych gęstość emelauzytu jest większa niż gęstość kwarcu i wynosi $2,81 \text{ g/cm}^3$. Termiczna analiza różnicowa nie wykazała jakichkolwiek reakcji do temperatury topnienia minerału wynoszącej około 890°C .

5. DYSKUSJA WYNIKÓW

5.1. Pochodzenie wtrąceń

W pierwszej kolejności dyskusji wyników zajmiemy się problemem składu chemicznego wtrąceń. Z badań spektrometrycznych wiadomo (tabela 2 i 3), że podstawowymi składnikami wtrąceń są: Si, Fe, Na. Zawartości krzemu zmieniały się w zakresie 21÷30%, a żelaza w zakresie 8÷13%. Średnie koncentracje danego pierwiastka były zbliżone w poszczególnych obiektach (tabela 3, kolumny 3, 7, 10). Pomimo tego, wartości te należy traktować szacunkowo, ponieważ nie podlegały one korekcji na efekty absorpcji, fluorescencji i różnicy liczb atomowych promieniowania emitowanego w próbce. Jednak obecnie po identyfikacji faz substancji osadowych wskazane jest wykonanie obliczeń współczynników korekcji, które wystąpiłyby w rachunku poprawek do analizy ilościowej emelauzytu. Znając skład stechiometryczny i przyjmując warunki pomiarowe takie, jakie stosowano w badaniach własnych można poprzez obliczenie współczynników korekcji sprawdzić zgodność koncentracji pomiarowych z koncentracjami obliczonymi. W ten sposób można ocenić prawdopodobieństwo obecności emelauzytu we wtrąceniach.

Podejrzanie o powszechnym występowaniu krzemianu żelazowo-sodowo-litowego w badanych obiektach jest poparte dwoma argumentami:

- powtarzalnością pierwiastków wykrytych we wtrąceniach i indywidualnych grudkach substancji poprocesowych,
- składem chemicznym emelauzytu, który między innymi zawiera krzem, żelazo i sód, tzn. trzy podstawowe pierwiastki zidentyfikowane w obszarach wtrąceń.

Jakkolwiek nie wykryło w osadach egirynu, krzemianu żelazowo-sódowego $\text{NaFeSi}_2\text{O}_6$ i syntetycznego $\text{LiFeSi}_2\text{O}_6$, to jednak licząc się z prawdopodobieństwem tworzenia się tych substancji w autoklawie (np. w ilościach niewykrywalnych metodami dyfraktometrycznymi), uwzględniono je również wyliczając dla nich koncentracje oczekiwane. W rachunkach zastosowano metodę, która polega na przejściu od założonej koncentracji rzeczywistej C^r poprzez określenie wartości współczynników korekcji K_i do koncentracji oczekiwanej C^k . Obliczenia wykonano dla żelaza i krzemu, ponieważ dla tych pierwiastków dysponowano wartościami pomiarowymi C^e obciążonymi stosunkowo niewielkimi błędami. W tabeli 4 podano składy chemiczne poszczególnych krzemianów (kolumny 1, 2, 5).

Wartości te przyjęto jako wyjściowe, zakładając równocześnie warunki wzbudzenia i detekcji takie, jak przy pomiarze natężeń promieniowania charakterystycznego (podane poprzednio przy warunkach pomiarów). Obliczenia wykonano korzystając z wartości masowych współczynników osłabienia promieniowania podanych w pracy Bojarskiego [20].

Ogólnie wiadomo, że w ilościowej mikroanalizie rentgenowskiej należy uwzględnić:

- poprawkę na efekt różnicy liczb atomowych (współczynnik korekcji K_1),
- poprawkę na absorpcję (współczynnik korekcji K_2),
- poprawkę na efekt fluorescencji (współczynnik korekcji K_3),

Oczekiwaną koncentrację C^k można wyrazić poprzez koncentrację rzeczywistą C^r wzorem

$$C^k = C^r \cdot K_1 K_2 K_3$$

Obliczenia współczynników korekcji w efekcie różnicy liczb atomowych wykonano postępując się wzorem Bethego [25], w którym uwzględniono zmienność średniego potencjału jonizacji określoną dla poszczególnych pierwiastków przez Reeda [26].

Współczynniki korekcji w efekcie absorpcji określono korzystając z metody Philiberta [27] omówionej w pracy [20].

W przypadku efektów fluorescencji występowało w badanych próbkach dodatkowe wzbudzenie promieniowania SiK_α przez FeK_α i widmo ciągłe oraz dodatkowe wzbudzenie linii FeK_α wywołane widmem ciągłym.

Promieniowanie fluorescencyjne SiK_α wywołane widmem charakterystycznym FeK_α było nieznaczne. Wartość współczynnika K_3^{Si} różniła się od jedynki dopiero na czwartym miejscu po przecinku. Obliczenia wykonano postępując się zmodyfikowanym przez Reeda równaniem Castainga [28] <http://rcin.org.pl>

Uzyskane wartości oczekiwanych koncentracji C^k dla żelaza i krzemu podano w 7 i 4 kolumnie tabeli 4. Zestawienie tych wyników z danymi eksperymentalnymi (kolumny 5 i 8) wyraźnie wskazuje na obecność emelauzytu w analizowanych wtrąceniach.

Tabela 4

Zestawienie koncentracji rzeczywistych, oczekiwanych i pomiarowych dla krzemu i żelaza w wybranych krzemianach

Krzemian	Koncentracje rzeczywiste pierwiastków towarzyszących	C_{Si}^r %	C_{Si}^k %	C_{Si}^e %	C_{Fe}^r %	C_{Fe}^k %	C_{Fe}^e %
Emelauzyt	Li - 1,4%	32,8	24,9	25,3+	10,9	9,3	11
	Na - 8,2%			±26,3			
	O - 46,7%						
Egiryn	Na - 9,2%	24,5	15,9		24,3	21,4	
	O - 41,9%						
Syntetyczny $LiFeSi_2O_6$	Li - 3,2%	26,1	18,5		26	24,1	
	O - 44,6%						

Wartości C_{Si}^e i C_{Fe}^e odpowiadają zakresom zmienności średnich koncentracji pomiarowych podanych w tabeli 3.

Wartości C_{Si}^k i C_{Fe}^k bardzo dobrze zgadzają się z wynikami pomiarowymi C_{Si}^e i C_{Fe}^e . Bez względu na różnice koncentracji nie przekraczają 1,5% dla Si i 2% dla Fe. Odstępstwa te mogły być spowodowane udziałem intensywności fła w zarejestrowanych wartościach natężeń.

Porównując wielkości C_{Si}^k i C_{Fe}^k dla egirynu i syntetycznego $LiFeSi_2O_6$ z danymi eksperymentalnymi łatwo zauważyć, że różnice w koncentracjach wynoszą dla Si ponad 7% a dla Fe ponad 13,5%. Można więc przyjąć, że spośród rozpatrywanych krzemianów emelauzyt jest tym, który stanowi najbardziej prawdopodobny składnik badanych wtrąceń.

W świetle powyższych rozstrzygnięć kolejnym zagadnieniem jest ustalenie pochodzenia żelaza w zidentyfikowanym krzemianie. W przeciwieństwie do sodu i litu żelazo nie jest celowo dodawane do roztworu ale występuje w polikrystalicznym kwarcu. Jednak wykonanie prostego bilansu mas dowodzi, że wsad dostarcza niewielką ilość żelaza do roztworu. Z danych literaturowych wiadomo, że średnia zasobność w żelazo kwarcu brazylijskiego stosowanego w Centrum nie przekracza 5 ppm [30]. Przy pełnym załadunku kosza (220 kg) globalna ilość żelaza związana z tą masą wynosi 1 gram. Z drugiej strony korzystając z wyników analiz dyfraktometrycznych możemy obliczyć jaka ilość

żelaza jest zawarta w osadach i zestaleniach krzemianowych. Masa tych pozostałości na ogół nie jest mniejsza niż 0,25 kg. Przyjmując, że emelauzyt stanowi tylko 50% tej wagi uzyskujemy około 13 gram czystego żelaza. Porównując powyższe wartości należy zdecydowanie odrzucić dość powszechny pogląd, że głównym dostawcą żelaza do roztworu jest polikrystaliczny kwarc. Najbardziej prawdopodobnym źródłem zanieczyszczeń roztworu żelazem jest stal autoklawowa oraz stal, z której są wykonane: wieszak na zarodzie, przegroda i kosz na polikrystaliczny kwarc.

Zarówno we wtrąceniach jak i grudkach osadów kilkakrotnie zarejestrowano niewielkie ilości niklu. Choć brak jest doniesień literaturowych na temat zasobności kwarcu naturalnego w ten pierwiastek to jednak można podejrzewać, że pochodzi on również ze stali. Przemawiają za tym dwie informacje:

- względnie wysoki % Ni w stali autoklawowej [10],
- wysoka zdolność wodorotlenku sodu do trawienia niklu [11].

Wiadomo ponadto, że Wydział Monokryształizacji Kwarcu CNPMP w ramach uzupełnień zużytych części wieszaka wykonał szereg nowych elementów z polskiej stali o symbolu 1H18N9T zawierającej do 10% Ni. Zgodnie z katalogiem jest to klasyczna stal stopowa, nierdzewna i kwasoodporna. Powstaje jednak pytanie, czy jest to stal zasadoodporna, zwłaszcza w warunkach wysokich ciśnień. Mikroanaliza rentgenowska nie ujawniła obecności wydzieleni niklu w próbkach stali pobranych z koszy. Świadczyłoby to o pochodzeniu niklu z górnej strefy autoklawu, w której znajduje się wieszak na zarodzie.

5.2. Powstawanie wtrąceń - propozycja modelu zjawisk

W świetle uzyskanych wyników można zaproponować następującą wersję procesu powstawania i lokowania się cząstek emelauzytu w kwarcu syntetycznym. Podczas procesu hydrotermalnego realizowanego z zastosowaniem roztworu NaOH występuje zjawisko wytrawiania jonów żelaza z elementów wieszaka, kosza i ścian autoklawu. Intensywność tego procesu zależy od warunków hydrotermalnych, tzn. stężenia, temperatury i ciśnienia roztworu oraz od własności stali, tzn. jej składu, struktury wewnętrznej i stanu powierzchni.

Wydaje się, że najbardziej narażonymi miejscami na trawiące działanie roztworu są te powierzchnie, z których w czasie międzyprocesowej operacji mechanicznego czyszczenia, szlifowania stalowymi szczotkami usunięto krzemianową powłokę ochronną. Będą to więc rurki i półki międzypiętrowe wieszaka. Z drugiej strony należy liczyć się z intensywniejszym trawieniem stalowej siatki kosza i ścian autoklawu w strefie grzania, w której roztwór nie jest przesycony krzemionką. Uwolnione jony żelaza, które znajdują się w chłodniejszej strefie autoklawu będą reagować z kationami Na^+ , Li^+ i domi-

nującymi w roztworze anionami krzemotlenowymi tworząc emelauzyt. Łączenie się jonów zachodzi na zarodkach tego krzemianu, wykrystalizowanych w poprzednich procesach. W sprzyjających okolicznościach rozrastająca się cząstka krzemianu może ulec odłączeniu od stalowego podłoża. Zjawisko to jest prawdopodobne, ponieważ zdefektowana warstwa przejściowa łącząca krzemian ze stalą może być selektywnie trawiona przez wodorotlenek sodu. Nie można również wykluczyć trawienia samej stali, zwłaszcza wtedy, gdy jej granice międzyziarnowe są częściowo wypełnione dodatkami stopowymi.

Uwolniony agregat krystaliczny powinien opadać, ponieważ jego gęstość jest zdecydowanie większa niż gęstość cieczy. Podczas tego ruchu może on zostać zaadsorbowany (fizycznie) na powierzchni rosnącego kwarcu, np. na skutek oddziaływań elektrostatycznych. Jego trwałe powiązanie z monokryształem będzie ułatwione w tych obszarach frontu krystalizacji, które zawierają odkształconą sieć kwarcu, tzn. granice i podgranice sektorów wzrostu oraz pasma dyslokacji. W przypadku, gdy takie okoliczności nie wystąpią, cząstka krzemianu pozostając w strefie frontu krystalizacji może nie wbudować się do sieci kwarcu. Oczywiście zdecydowana większość cząstek emelauzytu osiądzie na przegrodzie i dnie autoklawu tworząc charakterystyczny jasnioletowy osad.

WNIOSKI

Wykonany zakres badań oraz uzyskane w pracy wyniki pozwalają sformułować następujące wnioski:

1. W czasie hydrotermalnej syntezy kwarcu, równocześnie z procesem wzrostu monokryształów SiO_2 , krystalizuje emelauzyt - krzemian żelazowo-sodowo-litowy, którego sieć przestrzenna nie jest izostrukuralna z siecią α kwarcu;
2. Krzemian ten jest produktem reakcji stałych składników roztworu (NaOH , Li_2CO_3) i rozpuszczonej krzemionki z jonami żelaza;
3. Można przypuszczać, że czynnikiem, który limituje szybkość powstawania emelauzytu, jest szybkość wytrawiania żelaza ze stali autoklawowej przez NaOH ;
4. Zarodkowanie i wzrost krzemianu zachodzi na warstwach emelauzytu, które częściowo pokrywają powierzchnię stalowe autoklawu i jego oprzyrządowania;
5. Cząstki, które odpadną od warstwy emelauzytu mogą zostać zaadsorbowane na powierzchniach wzrostu monokryształów SiO_2 ;

6. Powstanie wtrącenia, tzn. trwałe połączenie i wbudowanie się zaadsorbowanej cząstki w sieć kwarcu jest ułatwione przez istniejące w monokryształach defekty strukturalne - granice sektorów wzrostu i dyslokacje;

7. Wśród wielu czynników, które mogą wpływać na rozwój i skalę omówionych powyżej zjawisk należy wyróżnić następujące: stężenie NaOH, temperaturę strefy grzania, średnią prędkość ruchu konwekcyjnego cieczy, przesylenie roztworu w strefie krystalizacji i gęstość dyslokacji w zarodkach SiO_2 .

Autor czuje się w miłym obowiązku wyrazić podziękowanie mgr H. Kozłowskiej za wykonanie mikroanaliz rentgenowskich wtrąceń. Równocześnie autor pragnie podziękować dr A. Grodzińskiemu za wycięcie próbek, a A. Szymczakowi za staranne przygotowanie powierzchni zglądów badanych płytek.

Tekst dostarczono 27.05.1983 r.

LITERATURA

1. Chakraborty D.: *J. Solid State Chem.* 17, 1976, 305.
2. Chakraborty D., Lehman G.: *Phys. Stat. Sol. (a)* 34, 1976, 467.
3. Loudise R. A., Ballman A. A., Rudd D. W.: *Appl. Phys. Lett.* 8, 1966, 53.
4. Jakubicki W., Nesteruk M.: *Opracowanie ONPMP*, 1339, 1978.
5. Staats P. A., Kopp D. C.: *J. Phys. Chem. Solids*, 35, 1974, 1029.
6. Flicstein J., Schieber M.: *J. Cryst. Growth*, 24/25, 1974, 603.
7. Fraser D.B.: *Physical Acoustics* 5, 1968, 61.
8. Lehman G.: *Z. Naturf.* 22a, 1967, 2080.
9. Dodd D.M., Fraser D.B.: *J. Phys. Chem. Solids* 26, 1965, 673.
10. Prus L.: *Informacja prywatna*.
11. Loudise R. A., Nielsen J. W.: *Sol. State Physics* 12, 1961, 159.
12. Larkin J.J., Armington A. F., O'Connor J. J., Lipson H. G., Horrigan J. A.: *J. Cryst. Growth* 60, 1982, 136.
13. Toyocom Technical Bulletin C-5 17, 1975.
14. Barns R. L., Freeland P. E., Kolb E. D., Loudise R. A., Patel J. R.: *J. Cryst. Growth* 43, 1978, 676.
15. Armington A. F., Bruce J. A., Halliburton L. E., Markes M.: *J. Cryst. Growth* 49, 1980, 739.
16. Flicstein J., Schieber M.: *J. Cryst. Growth* 8, 1971, 157.
17. Wierzchowski W.: *Opracowanie ONPMP*, 931, 1976.
18. Reed S. J. B.: *X-Ray Optics and Microanalysis*, Orsay, ed. Herman, Paris, 1966.
19. Bolewski A.: *Mineralogia stosowana*, Warszawa, 1982.
20. Bojarski Z.: *Mikroanalizator rentgenowski*, Katowice, 1971.
21. Umanskiy M. M.: *Aparatura do badań rentgenowskich*, Moskwa, 1960.
22. Upton B. G. J., Hill P. G., Johnsen O., Petersen O. V.: *Mineral. Mag.* 42, 1978, 31.
23. Ghose S.: *Informacja prywatna*, University of Washington.
24. Johnsen O., Nielsen K., Sotofte J.: *Z. Krist. Bd.* 147, 1978, 297.
25. Bethe H. A.: *Ann. Phys.* 5, 1930, 325.
26. Reed S. J. B.: *NBS. Spec. Publ. no.* 298, 133.
27. Philibert J.: *Publications de IRSD ser. B*, 51, 1965.
28. Reed S. J. B.: *Brit. J. Appl. Phys.* 16, 1965, 913.
29. Sweatman T. R., Long J. V. P.: *J. Petrol.* 10, 1969, 332.
30. Jakubicki W., Nesteruk M.: *Opracowanie ONPMP*, 1211, 1977.