

激光红宝石原料的制备*

张 文 珍

(物 理 系)

前 言

焰熔法生长激光红宝石所用的氧化铝原料,要求纯度高,粉料疏松,颗粒度均匀。目前均用多次再结晶提纯的硫酸铝铵 $[\text{Al}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 加入少量激活剂(氧化铬),在适当的温度下焙烧成氧化铝粉料。激光红宝石炉料的制备分为二个过程,即硫酸铝铵(也称铝铵矾)的提纯及炉料的焙烧。在本文中,为了解激光红宝石对原料纯度的要求,初步做了一些掺杂实验。

一、铝 铵 矾 的 提 纯

铝铵矾中的 Al_2O_3 只占其全量的11.25%,所以铝铵矾的纯度应比要求 Al_2O_3 的纯度高一个数量级。铝铵矾是使用 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 按一定化学当量比配成所需要温度的饱和水溶液,过炉后让它自然冷却结晶,经多次再结晶提纯,即能达到要求的纯度。

在结晶过程中,饱和溶液的配制,PH值的调节,过炉方法,冷却速度,结晶方式都与矾的纯度有一定的关系。我们一般是配制60—80℃的矾饱和溶液,过炉后,让母液自然冷却以达到提纯的目的。除 K_2O 杂质外,一般杂质如Na、Fe、Ca、Mg、Si等在三至四次重结晶后,矾中含量均能达到所要求的纯度。

K_2O 是红宝石晶体中的一个有害杂质,在提纯过程中又较难用再结晶法去除。当溶液的PH值为2.84时,用同样的原料,同样的结晶条件,以不同的结晶次数所得到的铵明矾经分析后, Al_2O_3 中 K_2O 的含量都为0.013%左右,反复再结晶也未能提高纯度。用 NH_4OH 溶液调节饱和液使 $\text{PH} \sim 4$ 时,结晶后的矾中 K_2O 含量就降到0.0007%(以 Al_2O_3 中含量计算)^[1]。如果在铝铵矾饱和溶液中添加过量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 时, K_2O 杂质的去除率也有所提高。

我们认为, K_2O 去除率的提高,一方面是PH值对钾明矾 $[\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{H}_2\text{O}]$ 溶解度有一定的影响;另一方面,溶液中 NH_4^+ 浓度增大, K^+ 与 Al^{3+} 离子结合成钾明矾的机率

* 本文部分工作与上海市激光红宝石会战组同志共同完成。其余部分在上海光机所完成。

减少,提高了除钾的效果。向溶液中添加 NH_4OH 时,对 K_2O 杂质的去除更为有效。由于加入 NH_4OH ,部分溶液生成白色乳状物沉淀,使过滤产生困难,收率减少,因此, NH_4OH 必须在较后的一次提纯中加入,并应在铝铵矾投入热蒸馏水之前就按经验数值预先加入,防止母液产生局部PH值过高而沉淀。如果在原始原料硫酸铝中, K_2O 的含量已较低,就不必再用 NH_4OH 调节PH值而提纯。

二、炉 料 的 焙 烧

激光红宝石中的激活剂是用特制的重铬酸铵配制成一定浓度的溶液在铝铵矾焙烧前加入,在焙烧过程中,因为矾先溶于本身的结晶水中而呈强烈沸腾的液体状态,当矾分解放出 NH_3 和 SO_3 后, Cr_2O_3 就均匀地分布在 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉料中。

为了防止容器的沾污,我们选择了高纯氧化铝陶瓷坩埚,放于刚玉砂的“马福炉”炉膛中焙烧, $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉的纯度见表一。

表 一 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粉 中 的 杂 质 含 量

杂 质 名 称	MgO	Fe_2O_3	Ga_2O_3	MnO_2	TiO_2
含 量 (%)	$<3 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-3}$	$<3 \times 10^{-4}$	$<3 \times 10^{-4}$	$<3 \times 10^{-3}$

在炉料焙烧过程中,升温制度,焙烧温度及保温时间是很重要的。必须防止粉料中有“欠烧物” $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 的存在,也要避免大量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 晶相形成。我们把矾放入12千瓦的“马福炉”中,以300—400℃/小时的速度升温,在1050℃保温2小时,随后自然冷却至200℃左右取出炉外,冷至室温,过筛(筛孔为180目),最后放于200℃左右的烘箱内烘12小时以上,取出装瓶备用。

炉料制备过程中,必须注意如下几点:

1、在焙烧过程中应不间断地抽气,把矾所分解出来的气体不断抽出,这对减少 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的吸附是有益的。当 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 吸附的气体(SO_3)超过2%时,就会使粉料发粘,在晶体生长过程中有“塌料”现象。除此外,还要注意炉内温度的均匀性,防止温度过高或过低现象,否则将使“欠烧物”或 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 相含量增大,影响粉料质量。

2、升温制度是保证粉料疏松的一个重要方面。经实验表明,若把矾于200—300℃下先进行脱水^[1-2],然后才升温至1050℃保温2小时,这种粉料的体积膨胀较少,料块不太疏松,容积比重大,使用于生长时发现粉料流动性差,下料比较难于控制。我们认为:将加激活剂后的矾直接放入焙烧炉中,以300—400℃/小时的速度升温,在1050℃保温2小时后的粉料,其容积比重为0.30—0.32克/ cm^3 左右,这种粉料基本上符合于生长工艺的要求。

3、 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的颗粒度比 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 大,有大量的 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 存在时,使粉料颗粒度不均,影响了晶体的质量。所以在选择焙烧温度及保温时间时,必须在 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 大量生成以前的温度,但也不能使温度偏低,温度低了,“欠烧物” $[\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3]$ 的含量就要增多,这时, $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的颗粒度也较小,表面活性就增大了,这样,对粉料质量的影响更大,选择在1050℃

保温 2 小时，用油浸法测定折射率的变化得出粉料中 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量仅在 1—2 % 左右，600—1000℃的灼烧减量 $<1.5\%$ ，这样的粉料在生长过程中下料是正常的。

4、 $r\text{-Al}_2\text{O}_3$ 的表面具有强的吸附性能。粉料在取出炉膛后及过筛中均在常温下暴露于空气中，它的表面吸附了约 2—3 % 的水份，有时更高些，使炉料流动性变坏，下料困难，影响晶体的正常生长。所以，过筛后在 200℃下烘12小时以上是一个必要的过程。有的工厂采取在较低温度下恒温，也达到同样的效果^[8]。

关于粉料的物理参数，目前还没有较可靠的指标来衡量优劣情况，我们的经验是：较好的粉料，容积比重为 0.30—0.32克/[厘米]³；200℃以下的灼减量 $<1.0\%$ ，600—1000℃的灼减量 $<1.5\%$ ； $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 含量 $<2\%$ 。

三、掺 杂 实 验^[4]

关于原料纯度的要求，至今还没有统一的看法，特别是原料中哪些杂质对红宝石的生长过程和质量有影响，还没有进行系统的研究。为初步了解杂质对红宝石质量的影响情况，我们在原料中（纯度见表二）掺进了七种杂质，所得结果如下：

1、掺入杂质对红宝石纯度的影响见表三，从表三可以看到，在一定的浓度范围内，加入某些杂质并不影响宝石的纯度。除了 V_2O_5 外，其它几种杂质都难于进入到宝石中。

表 二 掺 杂 实 验 用 的 较 明 矾 杂 质 含 量^{**}

杂 质 名 称	Na_2O	K_2O	CaO	MgO	MnO_2	CuO
含 量(%)	1.2×10^{-4}	2.2×10^{-2}	1.3×10^{-3}	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-5}$	$<1 \times 10^{-5}$
杂 质 名 称	NiO	TiO_2	Fe_2O_3	SiO_2	pbO	
含 量(%)	$<1 \times 10^{-4}$	未 检 出	1.5×10^{-4}	1.0×10^{-3}	1.9×10^{-4}	

＊ ＊ 表中杂质以 Al_2O_3 中的含量计算。

表 三 掺 入 杂 质 对 红 宝 石 纯 度 的 影 响

杂 质 名 称	K_2O	MnO_2	V_2O_5	CuO
原料中加入量(%)	0.05	0.02	0.02	0.02
宝 石 中 含 量(%)	1×10^{-4}	1×10^{-4}	1.2×10^{-3}	2×10^{-5}

2、在红宝石原料中，如果含 $\text{K}_2\text{O}>0.04\%$ 时，在宝石中易于出现气泡， K_2O 含量更高时，在宝石中心出现气泡成串现象。由于 K_2O 是较低沸点的杂质，虽然难于进入宝石晶体中，但易生成气泡也严重影响宝石质量，故一般要求氧化钾杂质在 Al_2O_3 中的含量要低于0.001%。

3、在红宝石中掺入 Nd_2O_3 时，生长过程中易于炸裂，并难于控制熔层。由顺磁共振实验

得出，掺入 Nd^{3+} 时，把 Cr^{3+} 挤到某一类型晶面上，而 Nd^{3+} 占据另一层晶面（都垂直于C轴）出现特殊的 Cr^{3+} 离子对谱。掺 Nd^{3+} 的红宝石晶格出现了缺陷，並有色心存在。因此，企图在红宝石中掺入 Nd^{3+} ，若不改革工艺条件是有一定困难的。

4、 TiO_2 杂质加入到激光红宝石中，缩短了 Cr^{3+} 离子R线的荧光寿命（由5毫秒左右缩短到1毫秒以下），但增强了它的荧光强度，Ti杂质在宝石中起有良好的作用。

5、掺入其它杂质时，影响了 Cr^{3+} 在红宝石中的浓度。除了 K_2O 以外，我们掺入的杂质都使 Cr^{3+} 离子浓度增高，影响顺序为： $\text{Nd}-\text{Cu}-\text{Fe}-\text{Ti}-\text{Mn}$ ， $\text{V}-\text{K}$ 。

6、对掺有 K_2O （0.05%，0.02%）， CuO （0.02%）及 Fe_2O_3 （0.02%）与无掺杂的红宝石做了静态激光效率的测定，还没有发现对静态激光效率有明显的影响^[4]。

从以上的结果可以看到：在原料中存在有某些杂质时，对生长宝石过程及质量方面是有严重影响的，如 K_2O 等，因此对它们的含量必须严加控制。另一些杂质虽存在于原料中，但在宝石结晶过程中已被排除，並不影响宝石工艺的生长及质量，对这一类杂质含量可以降低要求，如 Mn 、 Fe 、 Cu 等（但也应注意几个杂质同时存在时的复合作用）。还有些杂质存在于原料中，它不但没有起不良的影响，而且有可能改进宝石晶体的质量，它或者起敏化作用，或者是改善了晶体的光学质量，如Ti就可能是属于这一类的杂质，所以在原料中不但不必严加控制，在必要的时候还需另外加入。

因此，无止境地或者无针对性地对原料要求提高纯度是不对的，因为在原料高纯度条件下再提高一个数量级要付出巨大的代价，所以我们必须分别对待，对不同杂质纯度应提出不同的要求。

我们一般采用铝铵矾原料的纯度见表四，用这种原料所烧结的宝石纯度见表五，我们认为。这样的原料纯度在目前条件下已符合要求。

表 四 铝 铵 矾 中 的 杂 质 含 量（以 Al_2O_3 中杂质含量计算）

杂质名称	K_2O	Na_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	SiO_2	MnO_2	Ga_2O_3
含量(%)	1×10^{-3}	8.1×10^{-4}	1.5×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-3}	1×10^{-3}	3×10^{-4}	3×10^{-4}

表 五 红 宝 石 中 杂 质 含 量

杂 质	K	Na	Ca	Mg	Li	Mn	Cu	Ga	Ni
含量(%)	$<1 \times 10^{-4}$	$<1 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-4}$	$<2 \times 10^{-6}$	$<5 \times 10^{-6}$	$<2 \times 10^{-5}$		$<2 \times 10^{-5}$	

结 束 语

1、 K_2O 是红宝石中的有害杂质，用一般重结晶的方法难于去除钾杂质，用 NH_4OH 调半矾溶液使PH提高或加入适当量的 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 是去除钾杂质的有效方法。

2、用本文的方法焙烧红宝石粉料，可以满足生长工艺的要求，粉料的物理参数是：容

积比重：0.30—0.32 克/[厘米]³；200℃以下的灼烧减量<1%；600—1000℃的灼减量<1.5%； α -Al₂O₃<2%。

3、指出了激光红宝石对原料纯度要求的一些标准，提出了在目前条件下，符合于激光红宝石要求的铝铍矾纯度。

参 考 资 料

- 〔1〕 中科上海硅酸盐所：全国晶体生长与材料学术会议〔论文摘要汇编(A)〕P106 (1979年)
- 〔2〕 焦作市激光研究所：全国晶体生长与材料学术会议〔论文摘要汇编(A)〕P112. (1979年)
- 〔3〕 福州市晶体材料研究所：红宝石粉料的制备方法(宝石鉴定会资料)1980.9
- 〔4〕 张文珍：激光与红外.1980.NO: 5 P57