

Московский Государственный Университет имени М. В. Ломоносова
Факультет наук о материалах

**ОТЧЕТ ПО ДЕСЯТИНЕДЕЛЬНОМУ
ПРАКТИКУМУ**

СИНТЕЗ САПФИРОВ



Студентов 1-го курса
Цымбаренко Дмитрия
Синайского Михаила

Научные руководители:
Жиров А.И.
Романов М.В.



МОСКВА

2003

Оглавление

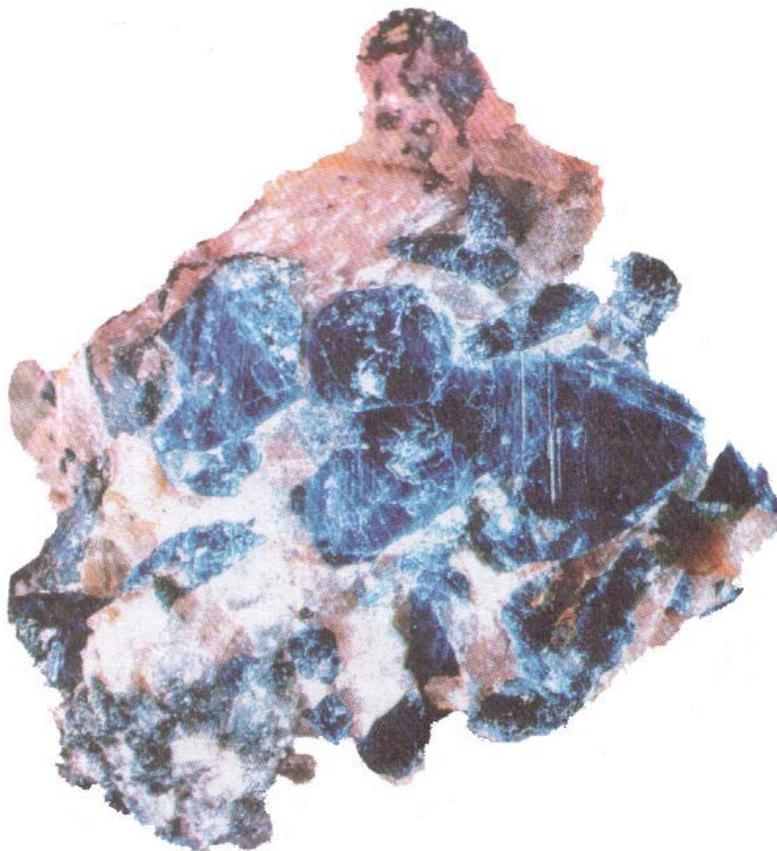
Введение.....	3
Литературный обзор	4
Экспериментальная часть.....	5
Обсуждение результатов.....	6
Выводы.....	10
Пожелания.....	10
Список литературы.....	11
Приложение.....	12

Введение

Голубой сапфир – $(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ – относится к драгоценным камням первого порядка (наряду с алмазом, рубином, изумрудом и пр.). Кроме того, сапфиры имеют большое значение в технике благодаря своим физическим свойствам. Одно из наиболее важных применений сапфиров состоит в использовании их в качестве рабочих тел в лазерах.

Нами исследованы свойства системы $\text{Ti}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3$ с целью изучения методов синтеза керамических образцов, а также освоить методы первичной характеристики твердофазных материалов.

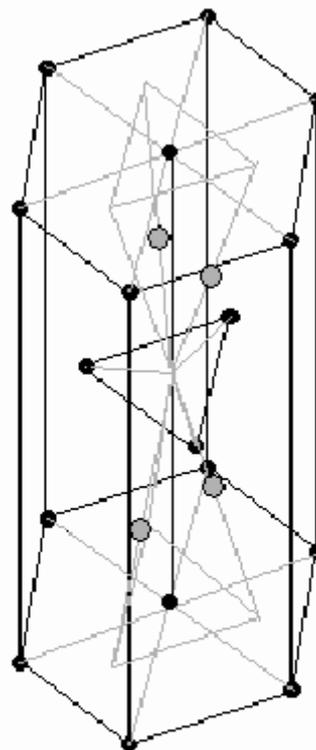
Цель нашей работы также заключалась в поиске эффективного метода получения твердого однофазного раствора оксидов титана в оксиде алюминия, при этом учитывалась необходимость перевода в твердом растворе оксида титана (IV) в оксид титана (III).



Литературный обзор

Сапфир – минерал Al_2O_3 от светло-голубого до сине-василькового цвета, обусловленного примесями оксидов железа и титана общим содержанием до 0,4 мольных %.

Сапфир имеет структуру корунда. Кристаллическая структура сложена атомами алюминия (с частичным замещением на атомы титана), окруженными шестью атомами кислорода, которые образуют плотнейшую гексагональную упаковку. Атомы М (Al или Cr) занимают 2/3 пустот в упаковке атомов О. В определенном смысле эта структура представляется неожиданно сложной, ибо в ней координационные группы MO_6 сочленены по вершинам, по ребрам и по граням. В кристаллах валентные углы М–О–М равны: 85° (один), 94° (два), 120° (один), 132° (два).



● — Атомы Ti или Al

● — Атомы O

Растворимость оксида титана в оксиде алюминия не превышает 0,3 мольных %. При этом d – d переход для Ti^{3+} растворенного в Al_2O_3 соответствует длине волны 561 нм.

Экспериментальная часть

Для получения соединений общего состава $(\text{Ti}_x\text{Al}_{1-x})_2\text{O}_3$ использовались два метода:

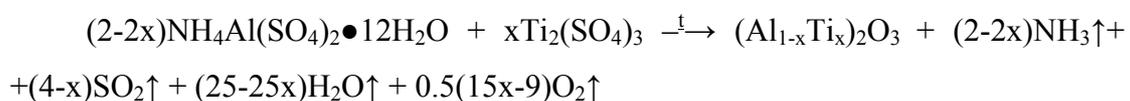
1. Прокаливание кристаллов аллюмо-аммонийных квасцов, смоченных раствором сульфата титана на воздуходувной горелке, до образования оксидов титана и алюминия, а затем отжиг в печи.
2. Химическая гомогенизация смеси соосаждением гидроксидов титана и алюминия из растворов их сульфатов гидроксидом аммония на магнитной мешалке. Затем нагревание на горелке Теклю до образования оксидов, после чего обжиг в печи.

В качестве исходных веществ использовались:

$\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ – кристаллы

$\text{Ti}_2(\text{SO}_4)_3$ – раствор

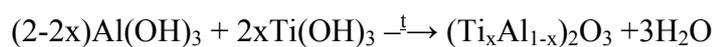
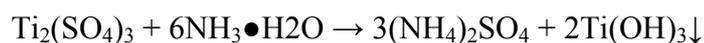
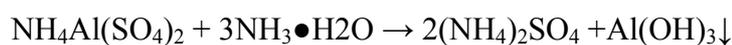
Первый способ: Бралась навеска кристаллов аллюмо-аммонийных квасцов (двенадцативодных) и навеска раствора сульфата титана. Кристаллы квасцов, помещенные в фарфоровый тигель, смачивались данным раствором и нагревались на горелке Теклю до прекращения выделения водяных паров. Затем полученная макропористая масса перетиралась в ступке, после чего полученный порошок переносился в алундовый тигель и прокаливалась на воздуходувной горелке до прекращения выделения газообразных продуктов (по реакции увлажненной универсальной индикаторной бумаги). После этого образцы отжигались в печи при температуре 900 и 1200 °С в течение 2 часов.



Таким способом было получено 2 образца состава $(\text{Ti}_{0.07}\text{Al}_{0.93})_2\text{O}_3$ отожженных при температурах 900 и 1200 °С.

Второй способ: Бралась навеска аллюмо-аммонийных квасцов (двенадцативодных) и навеска раствора сульфата титана. Обе эти навески растворялись в воде и сливались их растворы. В избыток концентрированного раствора аммиака, при помешивании на магнитной мешалке, медленно вливался

полученный раствор. Выпавшие осадки гидроксидов подвергался многократной горячей декантации от сульфат-ионов^(*) (до отрицательной пробы с нитратом бария). Полученный осадок подвергался горячему фильтрованию (для увеличения скорости фильтрования) и последующей сушке в сушильном шкафу. А затем образцы отжигались в печи при различных температурах в интервале от 800 до 1200 °С.



(*) – при декантации некоторые растворы нуждались в коагуляции (в качестве коагулянта использовался нитрат аммония, не загрязняющий осадок гидроксидов).

Таким способом получено __ образцов:

$(\text{Ti}_{0.07}\text{Al}_{0.93})_2\text{O}_3$ – отожженные при температурах: 800, 900, 1000, 1100, 1200 °С.

$(\text{Ti}_{0.1}\text{Al}_{0.9})_2\text{O}_3$ – отожженный при температуре 1200 °С.

$(\text{Ti}_{0.03}\text{Al}_{0.97})_2\text{O}_3$ – отожженный при температуре 1200 °С.

$(\text{Ti}_{0.0025}\text{Al}_{0.9975})_2\text{O}_3$ – отожженный при температуре 1200 °С.

Стоит отметить, что при синтезе образцов со столь малым содержанием титана, исходный раствор следует разбавлять в мерной колбе. Для этого берется навеска раствора, затем переливается в мерную колбу количественно, доводится до метки, а затем снова берется навеска, необходимая для данного синтеза.

Стандартизация раствора сульфата титана.

Для уточнения содержания в исходном растворе сульфата титана был проведён гравиметрический анализ. Для этого к точной навеске раствора сульфата титана приливался избыток гидроксида аммония, затем к полученному раствору с осадком добавлялось небольшое количество сухого нитрата аммония (в качестве коагулянта), для полного осаждения гидроксида титана. После чего раствор кипятился для удаления избытка NH_3 . А затем количественно переносился на беззольный фильтр. После фильтрования гидроксид титана (вместе с фильтром) помещался в сушильный шкаф, а после высыхания фильтр вместе с осадком помещался в заранее прокаленный и взвешенный тигель и

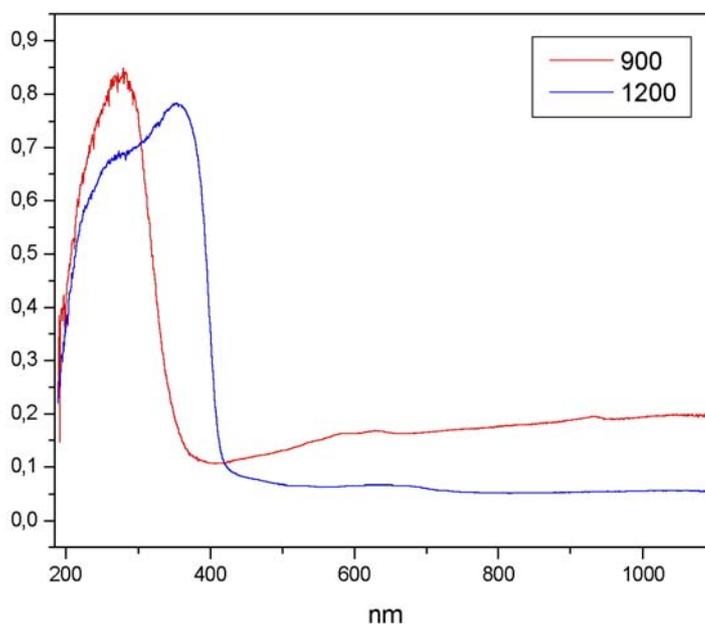
прокаливался сначала на горелке Теклю (до прекращения видимого выделения газов), а затем в печи при 900 °С в течение двух часов. После прокаливания содержимое тигля представляло собой белый порошок оксида титана. После этого тигель с оксидом титана снова взвешивался.

Таким образом, было проделано две параллельных пробы, и их результаты расходились менее чем на 0,04%. На основании данных анализа рассчитана массовая доля сульфата титана в исходном растворе. Она составила 20,88(1)%.

Обсуждение результатов

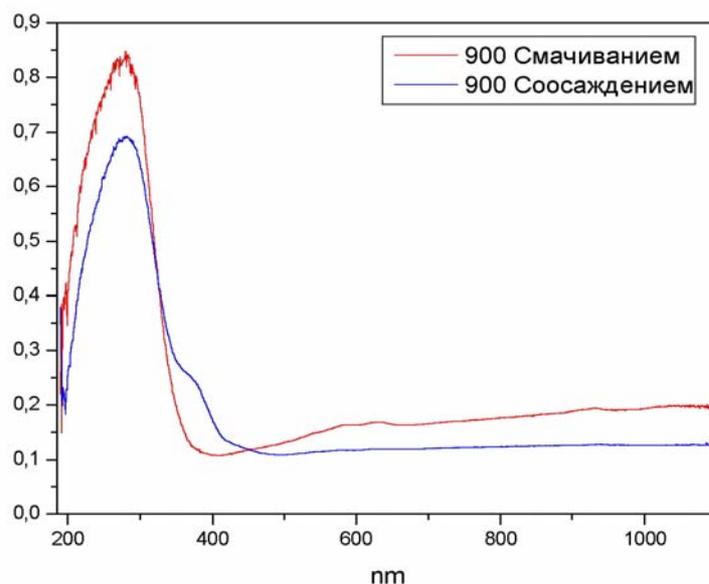
Большинство полученных образцов были бесцветны. Были проведены физико-химические анализы всех образцов, основным из которых являлся СДО. Именно на основании СДО и делались выводы о полученном образце. Так например образец с 0,07 замещения алюминия на титан (далее будем говорить $x = 0.07$) полученный методом смачивания (I способ) и отожженный при температуре 900 °С имеет небольшой пик в области, соответствующей области поглощения Ti^{3+} в Al_2O_3 из чего можно сделать вывод, что небольшая часть титана встроилась в кристаллическую решетку корунда.

Здесь представлены спектры СДО данного образца, а также образца такого же состава и полученного этим же методом, но отожженного при 1200 °С.

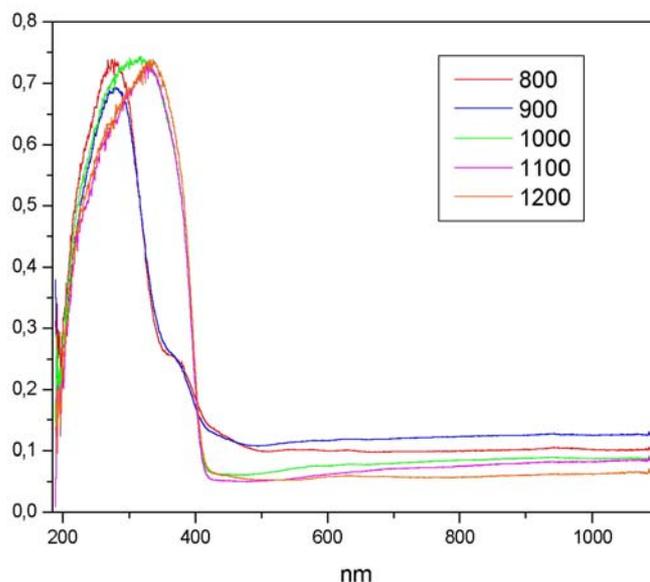


Видно что при отжиге при 1200 °С пик поглощения пропадает, возможно это связано со смещением равновесия кристаллизации оксида титана в своей кристаллической решетке.

Однако образец такого же состава, но полученный вторым способом и отожженный при 900 °С не имел пика поглощения.



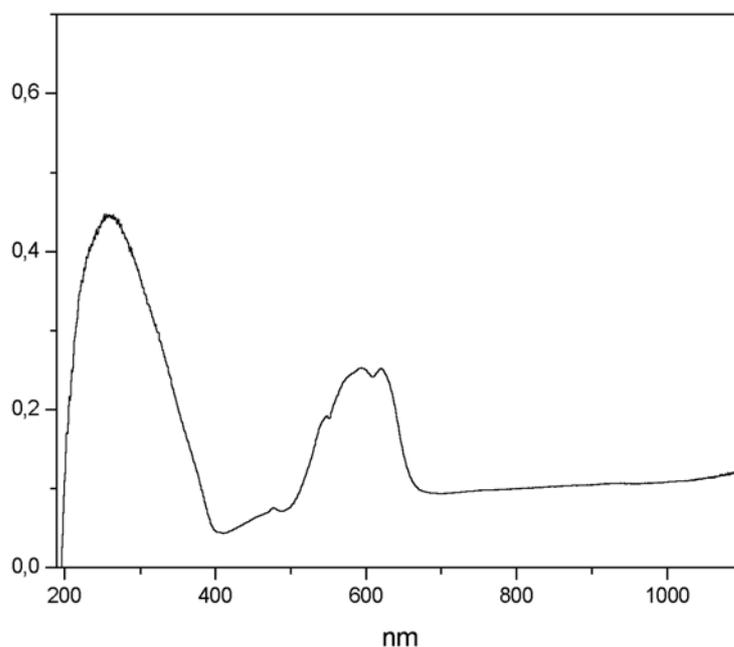
Возможно это связано с неравномерным распределением титана при синтезе первым способом, то есть возникали области богатые титаном и, соответственно, бедные, причем в этих бедных областях большая часть титана входила в структуру корунда. При синтезе же вторым способом такого не наблюдалось, так как титан был равномерно распределен по образцу.



Здесь приводятся спектры СДО для образцов с $x = 0.07$ полученных методом соосаждения (второй способ) и отожженных при различных температурах. Видно, что температура не влияет на равновесие $TiO_2 - Ti_2O_3$. И образцы остаются не окрашены.

Таким образом, единственной возможностью повлиять на равновесие, было изменение состава образцов. Спектры СДО для образцов с $x = 0,03$ и $0,07$ полученных вторым способом и отожженных при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ также говорят о наличии механической смеси, и образцы не имеют пиков поглощения в видимой области.

Тогда мы решили синтезировать образец с содержанием титана лежащим в область гомогенности (области образования твердого раствора). Нами был проведен синтез образца с $x = 0.0025$ вторым способом и отожженный при $1200\text{ }^\circ\text{C}$. Здесь приведен спектр СДО для этого образца.



Видно, что имеется довольно большой пик поглощения в области от 500 до 700 нм, что соответствует области поглощения для твердого раствора оксида титана (III) в оксиде алюминия. А это, в свою очередь, говорит о том что синтез в области гомогенности дает достойные результаты.

Выводы

1. Метод смачивания дает результаты только при больших содержаниях титана, а кроме того полученные образцы являются неоднородными. Метод же химической гомогенизации дает гораздо более лучшие образцы, но целесообразно его применение только для образцов с содержанием титана в области (или вблизи области) гомогенности.
2. При больших содержаниях титана (порядка процентов) образовавшийся твердый раствор смещает спектр отражения в синюю область, а оставшийся оксид титана (IV) смещает ее назад (в желтую), таким образом образцы в целом получаются не окрашены (а иногда слегка окрашены в желтый цвет). Поэтому для получения образцов, окрашенных в голубой цвет, необходимо уменьшать содержание титана, то есть проводить синтезы в области гомогенности.
3. Повышение температуры приводит к улучшению закристаллизованности системы (это показали результаты анализов в камере Гинье).

Пожелания

1. Исследовать трехкомпонентную систему MgO (или ZnO)–Ti₂O₃–Al₂O₃. С содержанием лигирующих компонентов не более 0,4 мольных %.
2. Исследовать систему TiO₂ – Ti₂O₃ – Al₂O₃ вблизи области гомогенности. Так как с одной стороны увеличение содержание титана приводит к более интенсивному цвету образцов, а с другой стороны при некоторым значении цвет должен начинать исчезать из-за TiO₂.

Список использованной литературы

1. «Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов» С-П. «Наука»
2. Э.Ливер «Электронная спектроскопия неорганических соединений».М.
«Мир» 1987

Приложение

Prak059 – $x = 0.07$ Способ смачивания. Отжиг 900 2 часа

Prak060 – $x = 0.07$ Способ смачивания. Отжиг 1200 2 часа

Prak169 – $x = 0.07$ Способ соосаждения. Отжиг 800 3 часа

Prak170 – $x = 0.07$ Способ соосаждения. Отжиг 900 2 часа

Prak171 – $x = 0.07$ Способ соосаждения. Отжиг 1000 2 часа

Prak172 – $x = 0.07$ Способ соосаждения. Отжиг 1100 2 часа

Prak173 – $x = 0.07$ Способ соосаждения. Отжиг 1200 3 часа

Prak214 – Al_2O_3 Способ осаждения. Отжиг 900 2 часа

Prak215 – TiO_2 заводской

Prak218 – $x = 0.0025$ Способ соосаждения. Отжиг 1200 2 часа

Prak217 – $x = 0.10$ Способ соосаждения. Отжиг 1200 2 часа