

Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчёт по десятинедельному практикуму на тему

# «Исследование твердых растворов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ »

Выполнили студенты 1 курса:

Галицкий В. А.

Кузнецов С. С.

Руководители:

Жиров А. И.

Брылев О. А.

Гаршев А. В.

Колесник И. В.

Москва 2010

## Содержание

1. Введение
2. Литературный обзор
3. Экспериментальная часть
4. Обсуждение результатов
5. Выводы
6. Список литературы
7. Приложение

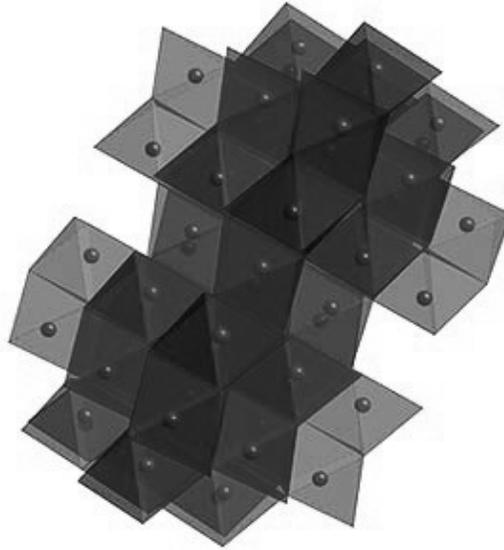
## 1. Введение

Целью работы являлся синтез и изучение твердых растворов с общей формулой  $Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3$ , где  $0 < x < 1$ . Формально, любое соединение такого вида можно назвать рубином, однако часто под рубином понимаются только твердые растворы с  $x$  порядка 1%, т. к. именно такие соединения используются в оптике и ювелирном деле. Твердый раствор с указанным составом изучался многократно, однако относительно больших  $x$  (0.4-0.6), авторам не удалось достичь каких-либо четких результатов. В ходе исследования также были изучены основы работы в лаборатории, выбраны методы синтеза, проведен синтез с последующим изучением полученных образцов.

## 2. Литературный обзор

$Al_{2-x}Cr_{2x}O_3$  является твердым раствором замещения, т.е. представляет собой корунд  $\alpha-Al_2O_3$  (глинозем, *англ.* alumina), в котором часть ионов  $Al^{3+}$  замещена на ионы  $Cr^{3+}$  ( $\alpha-Al_2O_3$  и  $\alpha-Cr_2O_3$  имеют одинаковую структуру — рис.1). От отношения числа ионов  $Al^{3+}$  к числу ионов  $Cr^{3+}$  зависит плотность твердого раствора. Рассматривая не отдельные ионы, а всю структуру целиком, можно считать, что решетка состоит из ионов кислорода и гипотетических ионов  $M^{3+}$ , имеющих промежуточные между  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  размер, плотность и другие свойства.<sup>[1]</sup>

Плотности оксида алюминия (III) и оксида хрома (III) составляют 3,96 г/см<sup>3</sup> и 5,21 г/см<sup>3</sup> соответственно, поэтому ожидается, что плотность твердых растворов будет находиться в этих пределах.



*Рис. 1. Ионы  $Al^{3+}$  и  $Cr^{3+}$  статистически  
заполняют октаэдры, образованные  
ионами  $O^{2-}$ .*

Замещение в  $\alpha-Al_2O_3$  лишь одного процента ионов алюминия на ионы хрома превращает кристалл из бесцветного в красный. Ионы, придающие окраску кристаллу, называются хромофорами. Чаще всего хромофоры являются  $d$ - или  $f$ -элементами. По мере возрастания содержания хрома (т.е. увеличения  $x$ ) окраска исследуемого твердого раствора меняется от красной к серой, а затем к зеленой.<sup>[2]</sup>

Было обнаружено, что  $x=0,166$  - граница смешиваемости (точнее, одна из них) исследуемого твердого раствора, т.е. для  $x<0,166$  можно получить твердый раствор, при бóльших  $x$  (вплоть до другой границы смешиваемости) вместо твердого раствора получается механическая смесь<sup>[3]</sup>.

Первым твердый раствор такого состава получил Gaudin в 1837 году, в 1902 Verneuil предложил метод производства рубинов в промышленном масштабе.<sup>[4]</sup>

Для выполнения данной работы требовалось выбрать подходящий метод синтеза. Наиболее логичным методом кажется доведение оксидов  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$  до жидкого состояния и смешивание, однако в условиях практикума это недостижимо, потому что требует огромных температур: плавление этих оксидов

происходит при 2015°C и 1990°C соответственно.<sup>[5]</sup>

В качестве оптимального метода синтеза был выбран метод сплавления хромаммонийных и алюмоаммонийных квасцов: их температура плавления гораздо ниже. Преподавателями практикума для получения порошкообразного рубина также был предложен синтез методом соосаждения гидрооксидов алюминия и хрома.

### **3. Экспериментальная часть**

Во время выполнения нами данной работы были синтезированы гексагональные рубины с различным содержанием Cr и Al.

Получение рубина при спекании  $Al_2O_3$  и  $Cr_2O_3$ , формирующихся в процессе термического разложения соединений алюминия и хрома позволяет существенно понизить температуру синтеза твердых растворов, поскольку образующаяся смесь оксидов характеризуется значительно большей гомогенностью и активностью.

Но этот метод имеет и свои недостатки:

- 1) Смешанный оксид не всегда получается достаточно чистым, т.к. может содержать примеси, образованные элементами, входящими в состав соединений. Поэтому необходим подбор таких соединений, которые разлагаются при сравнительно низких температурах (ниже температуры синтеза твердых растворов).
- 2) Необходима максимальная гомогенизация соответствующих исходных соединений, иначе продукт реакции не будет однофазным.
- 3) Необходимо, чтобы разложение соединений алюминия и хрома проходило при близких температурах, иначе также может образоваться неоднородный продукт.

Все это составляет основу критериев выбора соединений для синтеза.

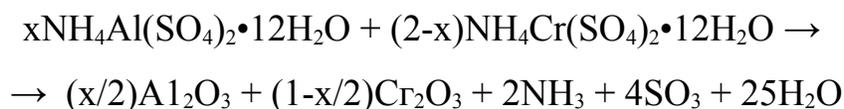
Нами были испробованы несколько способов синтеза твердых растворов (прокаливание квасцов, аммиачное осаждение, оксалатное осаждение), однако в конечном итоге мы остановились на варианте синтеза рубина из алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов, которые и были выбраны в настоящей работе в качестве прекурсоров для синтеза.

Синтез проводили совместным прокаливанием алюмоаммонийных и хромоаммонийных квасцов. Прокаливание производили на воздуходувной горелке. Полученную смесь оксидов спекали в муфельной печи при температуре 1200°C.

В качестве исходных продуктов мы использовали имеющиеся в наличии алюмоаммонийные и хромоаммонийные квасцы. Нами была сделана серия образцов состава 1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%

Подробно распишем, к примеру, синтез рубина с 20% содержанием Cr:

При прокаливании в муфельной печи протекает ряд реакций, суммарное уравнение которых выглядит следующим образом:



$M(\text{алюм. квасцов}) = 452 \text{ г/моль}$

$M(\text{хром. квасцов}) = 478 \text{ г/моль}$

$m_1 = 1,81 \text{ г. (0,004 моль)}$

$m_2 = 0,42 \text{ г. (0,0005 моль)}$

Найдем теоретическую массу продукта и практическую:

$m_{\text{th}} = 0,2 + 0,038 = 0,238 \text{ г}$

$m_{\text{pr}} = 0,187 \text{ г.}$

Отсюда выход равен

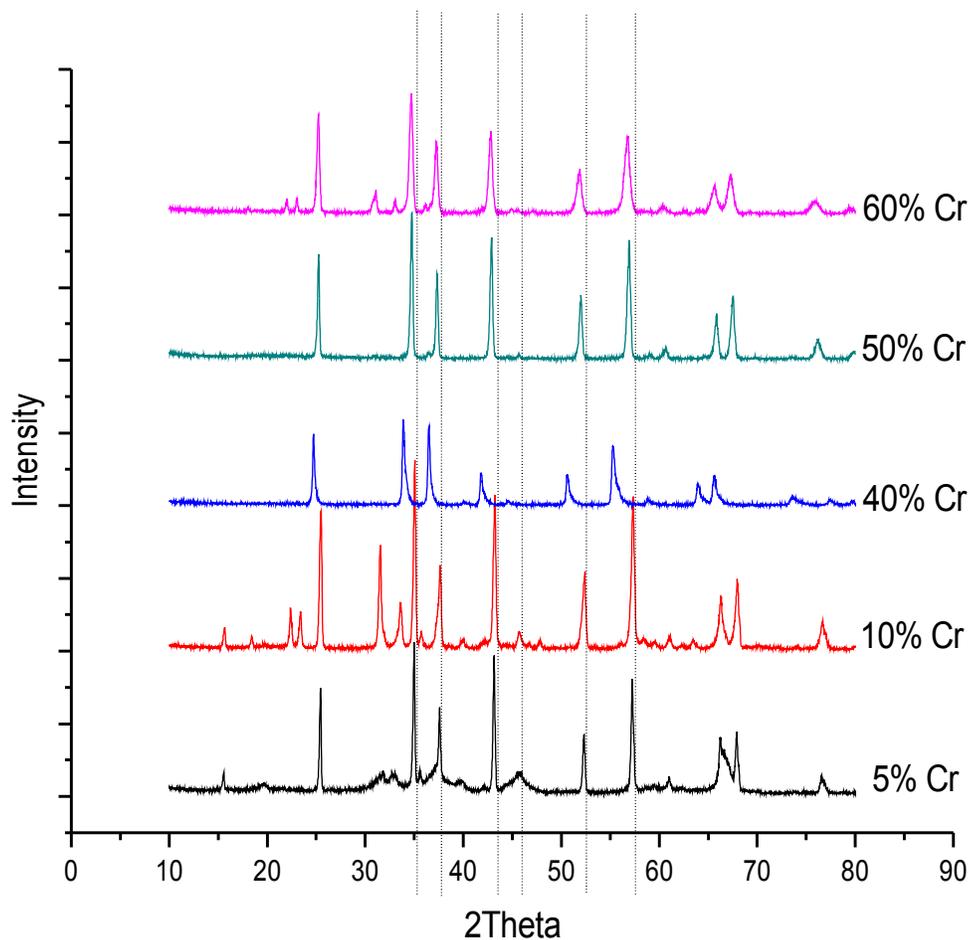
$W\% = 78,57\%$

Выход всех образцов составлял примерно такое же число процентов, это связано с многочисленными операциями перетиранья, пересыпания, которые

проводились нами в процессе синтеза. После чего некоторые образцы были отданы на рентгеновский дифрактометр с вращающимся анодом Rigaku D/MAX 2500 для снятия дифрактограмм.

#### 4. Обсуждение результатов

На рисунке ниже приведены рентгеновские дифрактограммы наиболее хорошо закристаллизованных образцов. Надо сказать, что образцы, полученные отжигом при 900°C закристаллизованы очень плохо в сравнении с теми образцами, что обжигались при 1200°C и их дифрактограммы здесь не приводятся. Пунктирными линиями обозначены теоретические пики для кристаллов идеального корунда (см. Приложение).



Из дифрактограмм видно, что образцы с содержанием хрома 5% и 10% очень похожи на идеальный корунд. Образцы 10% и 60% имеют два небольших пика слева, возможно, эти два образца содержат общую примесь. Из рисунка видно, что, в основном, пики у всех образцов примерно одни и те же и с увеличением концентрации хрома сдвигаются влево. Согласно закону Брэгга-Вульфа:

$$2d\sin(\Theta)=n\lambda,$$

поэтому (т.к. для заметных пиков  $n=1$  а длина волны не меняется и равна  $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) сдвиг пиков влево (т.е. уменьшение  $\Theta$ ) говорит нам об увеличении межплоскостных расстояний  $d$  с увеличением содержания хрома, что логично, т.к. ион  $\text{Cr}^{3+}$  по размеру больше чем  $\text{Al}^{3+}$  (в данном окружении).

Зная индексы Миллера и форму элементарной ячейки, легко посчитать параметры решетки. Элементарная ячейка  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  является гексагональной, т.е. представляет собой правильную шестиугольную призму. Т. к. в ее основании лежит правильный шестиугольник, все углы в котором равны  $120^\circ$ , угол между плоскостью основания и плоскостями боковых граней призмы составляет  $90^\circ$ . Ячейка такого вида однозначно характеризуется двумя параметрами:  $a$  (стороной шестиугольника) и  $c$  (высотой). Для корунда они равны соответственно  $4.75 \text{ \AA}$  и  $12.982 \text{ \AA}$ .

Для наиболее адекватных образцов (тех, что присутствуют на рисунке выше) приводятся параметры решетки:

Cr, %	$a, \text{ \AA}$	$c, \text{ \AA}$
5	4.78	13.04
10	4.78	13.06
40	4.92	13.46
50	4.8	13.14
60	4.82	13.16

Используя ранее упомянутые гипотетические ионы  $\text{M}^{3+}$ , атомная масса которых равна  $(1-x)\text{M}[\text{Al}^{3+}] + x\text{M}[\text{Cr}^{3+}]$ , легко посчитать теоретическую плотность. Образец

с 40% содержанием Cr отличается от других из-за того, что был получен другим методом (соосаждения гидроксидов).

## **5. Выводы.**

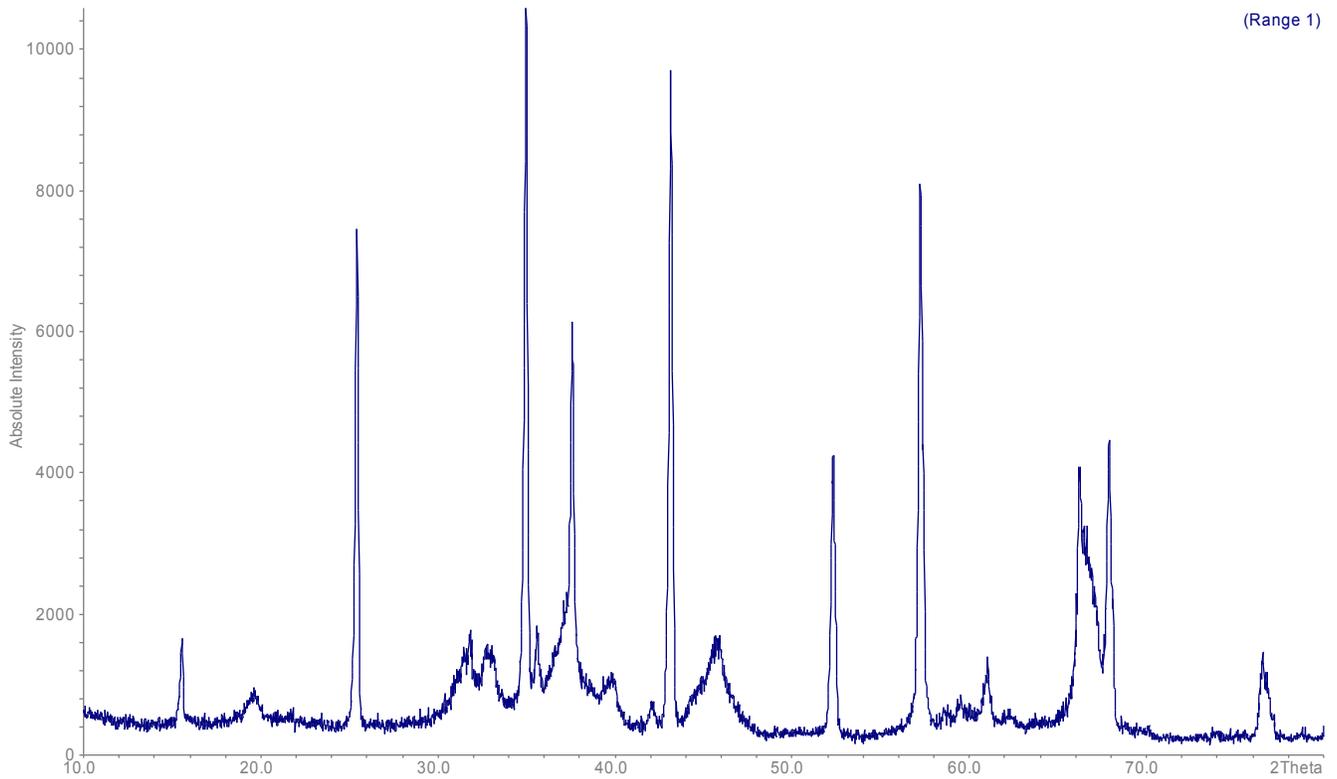
В ходе работы:

1. Синтезировано 12 образцов.
2. Получены их рентгеновские дифрактограммы.
3. Оказалось, что дифрактограммы наиболее хорошо закристаллизованных согласуются с теорией.
4. Выяснилось, что температуры 900°C недостаточно для эффективного отжига образцов.
5. Посчитаны теоретические плотности образцов.
6. Выяснено, что синтез методом сплавления двойных солей эффективнее синтеза соосаждением гидроксидов потому что в образцах, полученных данным методом выше выход.
7. Разбита одна пробирка.
8. Сожжен один карандаш.

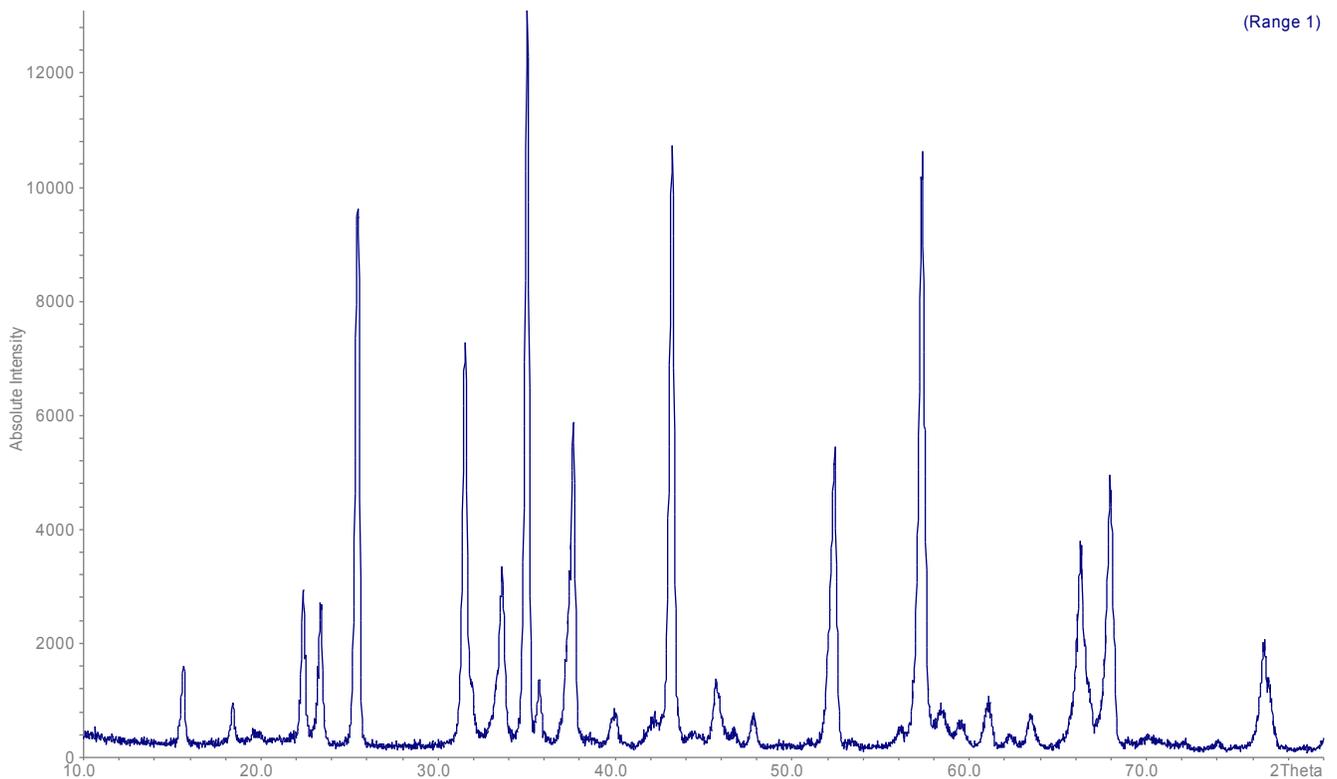
## **6. Список литературы.**

- [1] А. Вест. Химия твердого тела (под редакцией Ю. Д. Третьякова), Москва, 1988.
- [2] Д. О. Чаркин, А. И. Баранов, П. С. Бердоносков. Методическая разработка к практикуму «Начала химического эксперимента», Москва, 2007.
- [3] Journal of the American Ceramic, vol.53, p. 613-616.
- [4] R. Bahadur. A handbook of precious stones, 1943.
- [5] Справочник химика, т. 2. (гл. редактор Б. П. Никольский), 1964.
- [6] Р. В. Шпанченко, М. Г. Розова. Рентгенофазовый анализ. Москва, 1998.
- [7] Диаграммы состояния систем тугоплавких оксидов (под редакцией Ф. Я. Галахова), Ленинград, 1985.

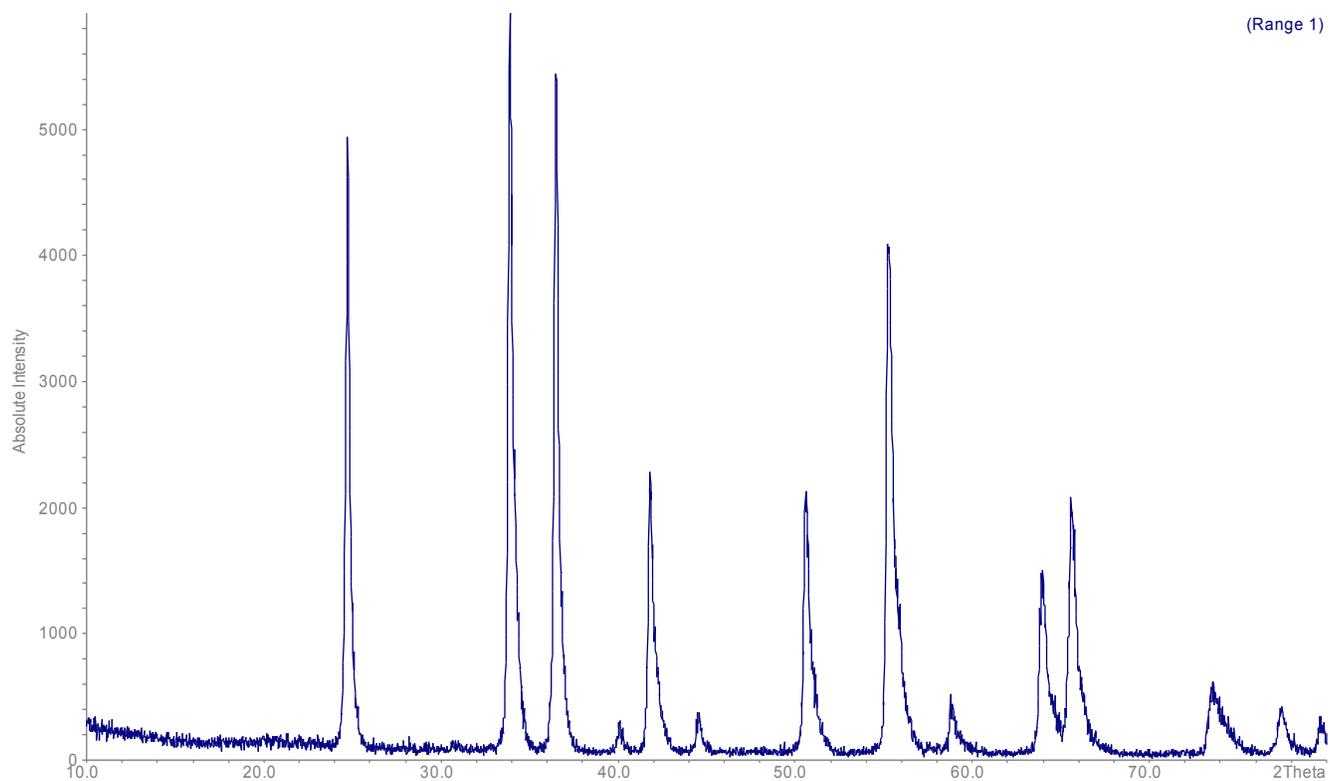
## 7. Приложение.



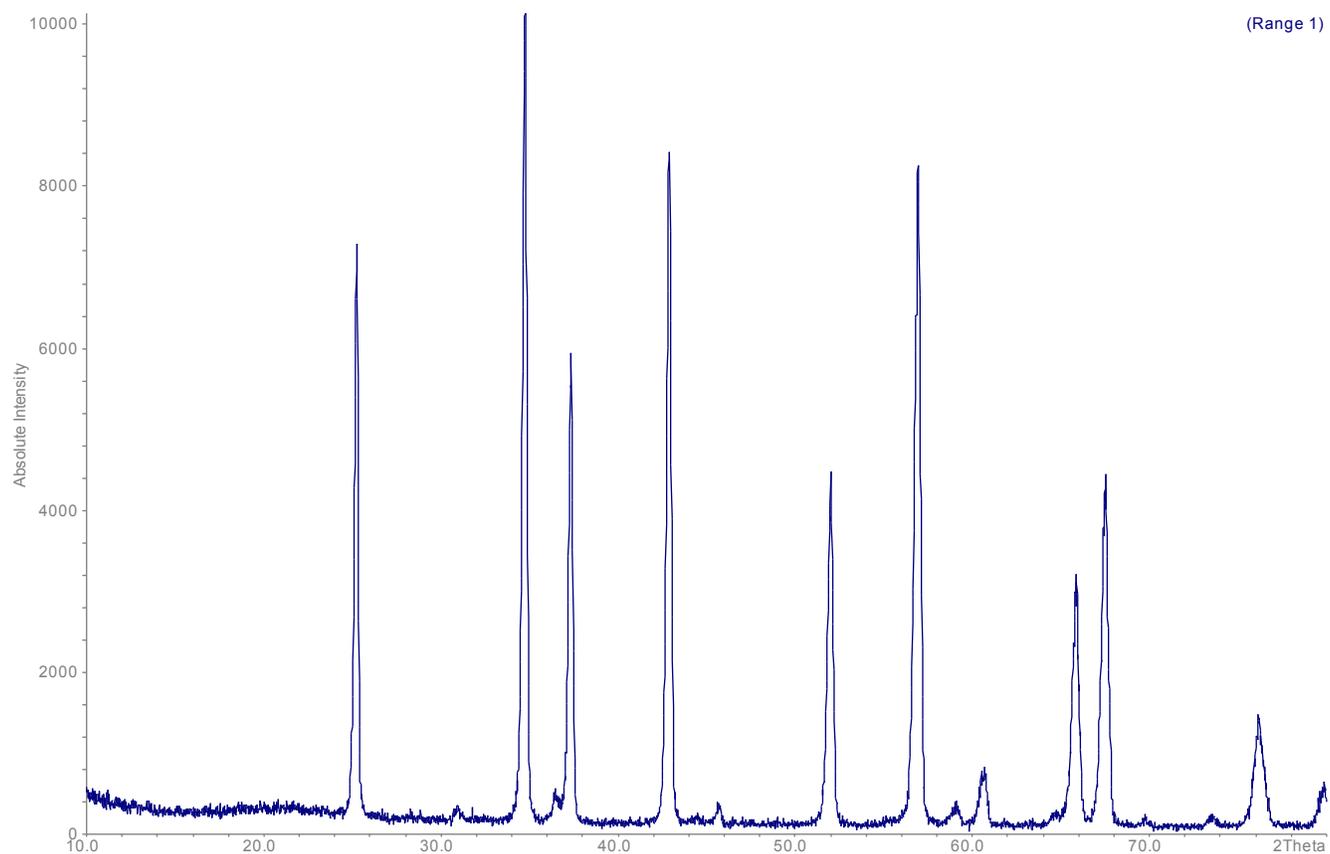
Содержание Sr 5%, метод сплавления двойных солей



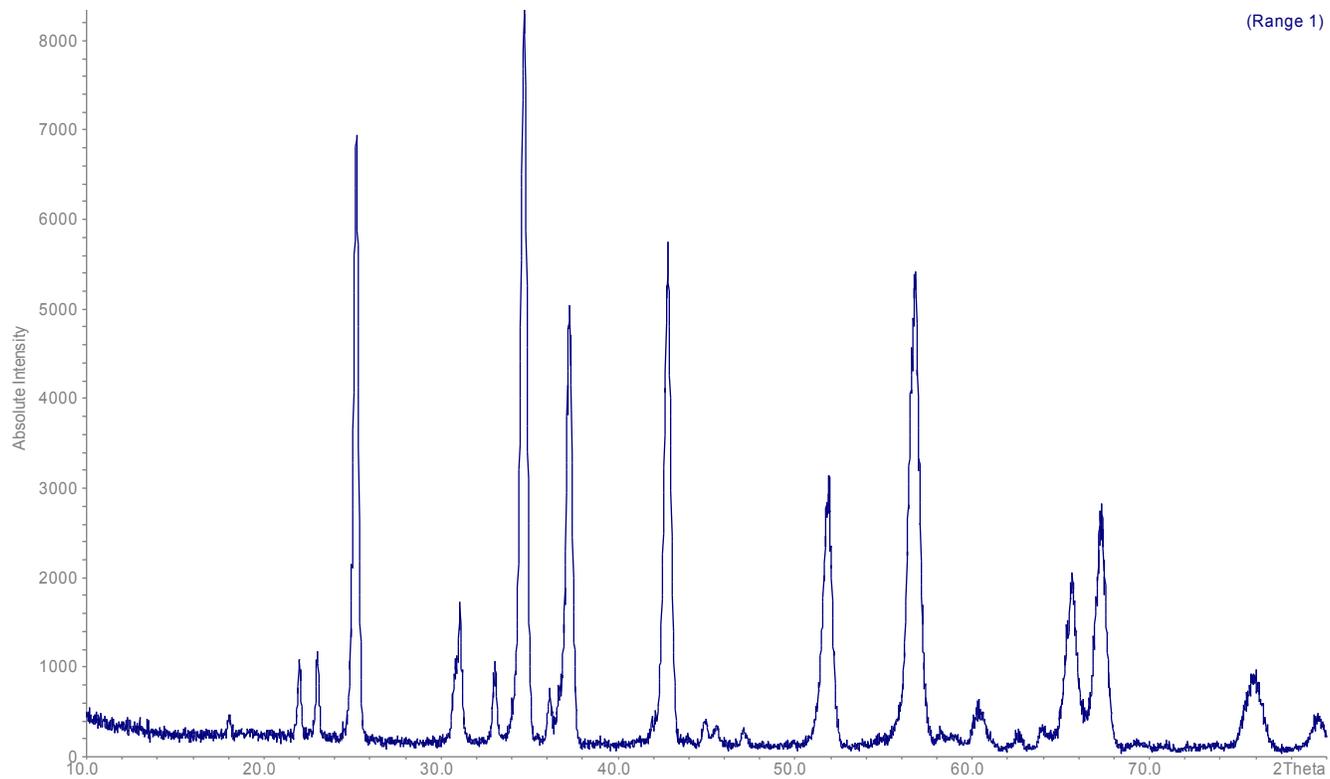
Содержание Sr 10%, метод сплавления двойных солей



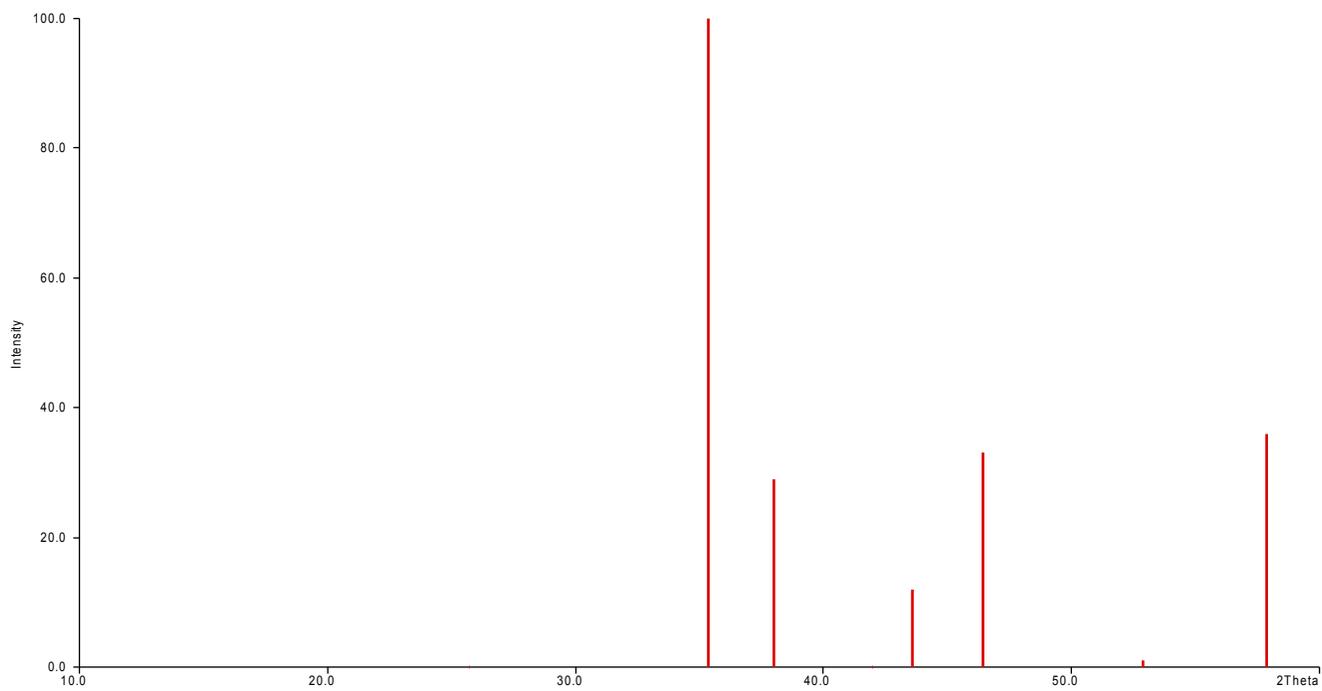
Содержание Cr 40%, метод соосаждения гидроксидов



Содержание Cr 50%, метод сплавления двойных солей



Содержание Cr 60%, метод сплавления двойных солей



Теоретически вычисленные пики идеального корунда