

Московский государственный университет имени М.В.Ломоносова

Факультет наук о материалах

Отчет по десятинедельному практикуму на тему

«Исследование границ существования твердых растворов в системе $Al_2O_3 - Cr_2O_3$ »

Выполнили студенты 1 курса:

Хворостинин Е.Ю.

Кошелев Д.

Руководители:

Жиров А.И.

Брылев О.А.

Григорьева А.В.

Трусов Л.А.

Москва 2014

Содержание:

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

1. Введение

Целью нашей работы было получение твердых растворов на основе оксидов алюминия и хрома(III) с общей формулой $Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3$, где $0 < x < 1$, и определить границы растворимости твердых растворов (при спекании при $900^{\circ}C$).

Драгоценный камень рубин также является твердым раствором Cr_2O_3 в Al_2O_3 . В литературе под рубином понимается твердый раствор с очень маленьким содержанием Cr_2O_3 порядка 1% или даже меньше. Сопутствующей целью нашего практикума также было обучение работе в лаборатории и проведению химических экспериментов.

2.Обзор литературы

2.1.Оксид Алюминия

Al_2O_3 – бесцветные кристаллическое вещество, температура плавления 2044°C , температура кипения 3530°C , энтальпия образования $-1675,7\text{кДж/моль}$, плотность 4 г/см^3 , по твердости близок к алмазу. Известно несколько кристаллических форм оксида алюминия, до 2044°C стабильна кристаллическая модификация $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – корунд. Его кристаллическая структура представляет собой двухслойную плотнейшую шаровую упаковку из ионов кислорода, в октаэдрических пустотах которой размещены ионы алюминия, гексагональная сингония $a = 0,512\text{ нм}$, $\alpha = 55,25^\circ$

2.2.Оксид хрома(III)

Cr_2O_3 - очень твёрдое кристаллическое вещество зелёного цвета. Температура плавления 2435°C , кипения ок. 4000°C . Плотность $5,21\text{ г/см}^3$. Нерастворим в воде. По твердости близок к корунду и имеет аналогичную структуру. Энтальпия образования -1141кДж/моль .



Рис. 1 Чистый оксид алюминия и оксид хрома.

2.3. Твердые растворы

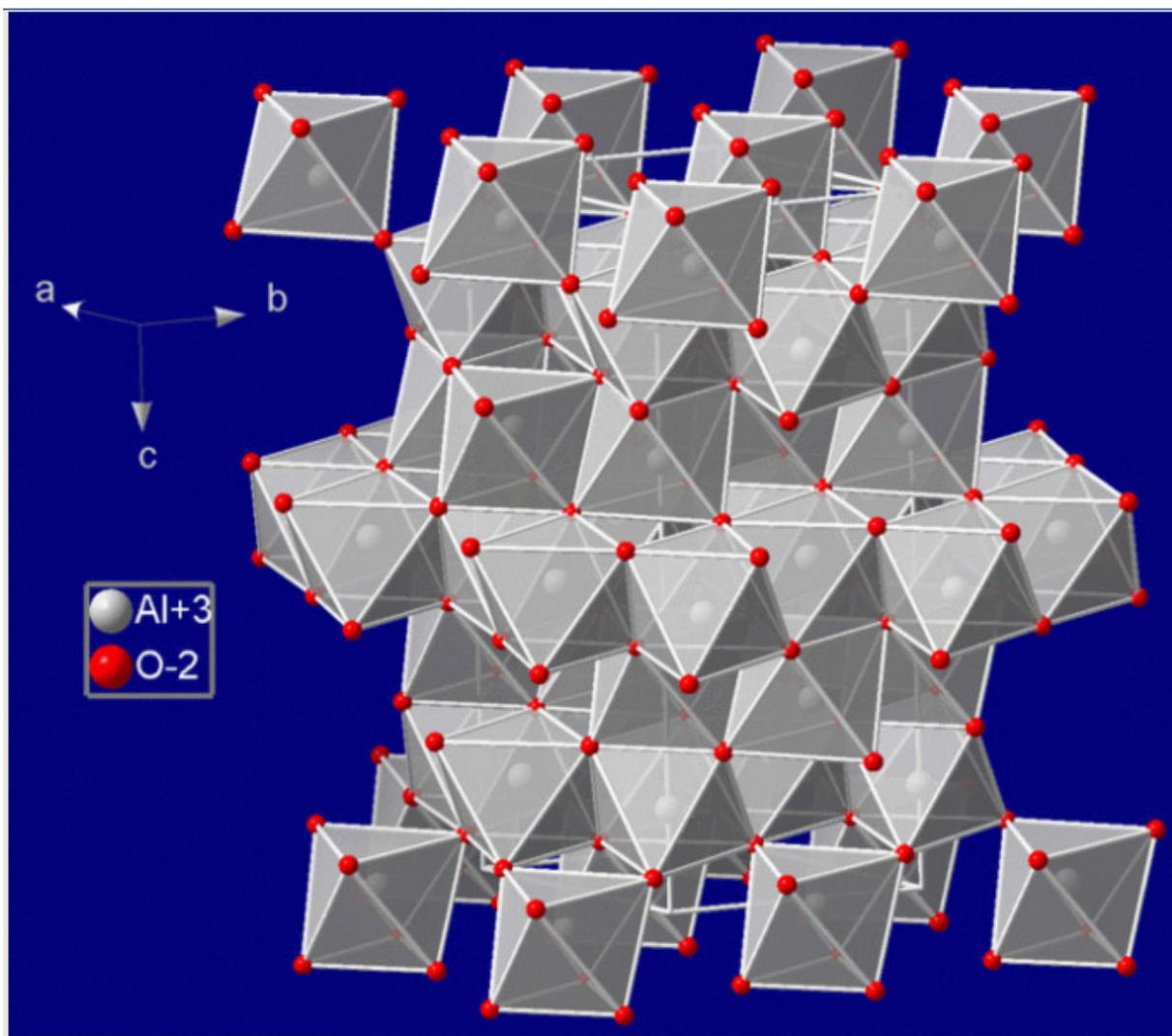


Рис. 2. Кристаллическая структура корунда.

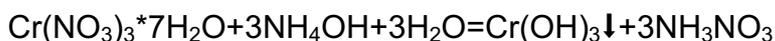
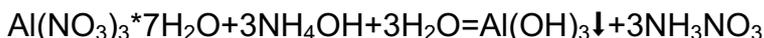
Твердые растворы на основе оксидов алюминия и хрома также представляют структуру корунда. В структуре этих растворов октаэдры соединены общими гранями. Вследствие этого, образуются различные расстояния М-О – от 1.88 Å у алюминия до 2.0 Å у хрома. Предположительно, получившиеся в ходе эксперимента твердые растворы в целом имеют промежуточные параметры ячейки между Al₂O₃ и Cr₂O₃.

Экспериментальная часть

Для получения твердых растворов необходимо спекание смеси оксидов. Для того, чтобы спекание происходило лучше, необходимо добиться высокой гомогенизации смеси. Просто измельчить в ступке смесь оксидов нецелесообразно, т. к. степень гомогенизации таким путем невелика. Для лучшего механического измельчения можно было бы воспользоваться шаровой мельницей, к сожалению, в нашей лаборатории ее не было. Поэтому мы решили достичь нужной гомогенизации получением смеси (уже гомогенизированной) из раствора прекурсоров, веществ из которых можно получить оксиды. Посмотрев отсчеты прошлых лет, мы решили попробовать метод аммиачного соосаждения: он прост в осуществлении, но подходит только для трехзарядных ионов, так как двухзарядные катионы имеют большую растворимость в аммиаке, а в концентрированном растворе и алюминий растворяется, образуя комплексы с аммиаком.

Метод аммиачного соосаждения.

Метод заключается в осаждении гидроксидов металлов из раствора аммиаком.



После этого гидроксиды имеющие необходимую гомогенность мы прокаливали на горелке, чтоб избавиться от воды.



Ход работы:

1. Сделать раствор соли алюминия и хрома. Раствор – смесь, в котором гомогенизация проходит на молекулярном уровне.
2. Соосадить оксигидроксиды хрома и алюминия. Это осуществляется путем добавления раствора солей в разбавленный раствор аммиака, перемешиваемый на магнитной мешалке.
3. После достижения однородного цвета, отфильтровать получившийся.
4. Высушить в сушильном шкафу и прокалить фильтраты на газовой горелке.
5. Прокалить образцы в муфельной печи при 900⁰С.
6. Получить и проанализировать РФА образцов.

В ходе нашего эксперимента были синтезированы 19 образцов с содержанием хрома от 5% до 95 с шагом в 5%.





Установка для фильтрации



Образцы до и после прокаливания на газовой горелке

Пример неудачного синтеза, при котором в избытке аммиака получились комплексы алюминия, о чем свидетельствует окрашенный маточный раствор.

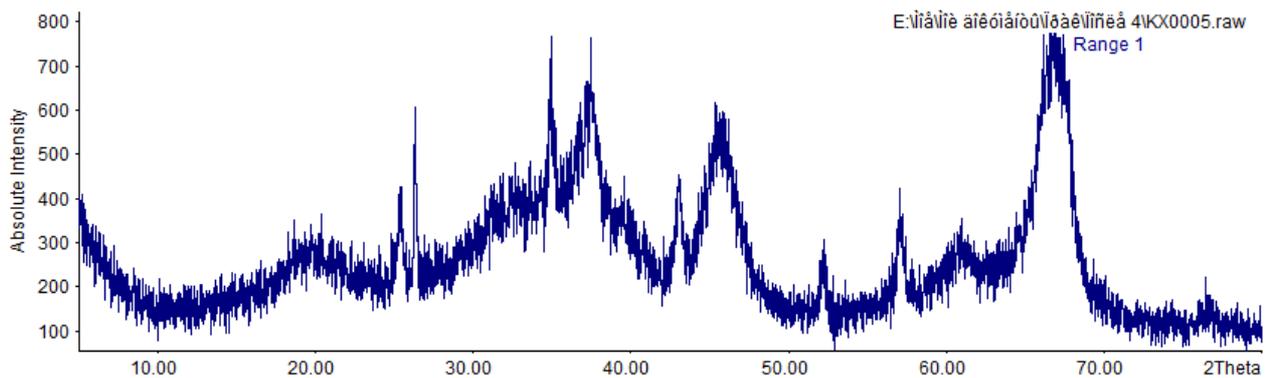


Образовавшиеся комплексные соединения (окрашенный маточный раствор)

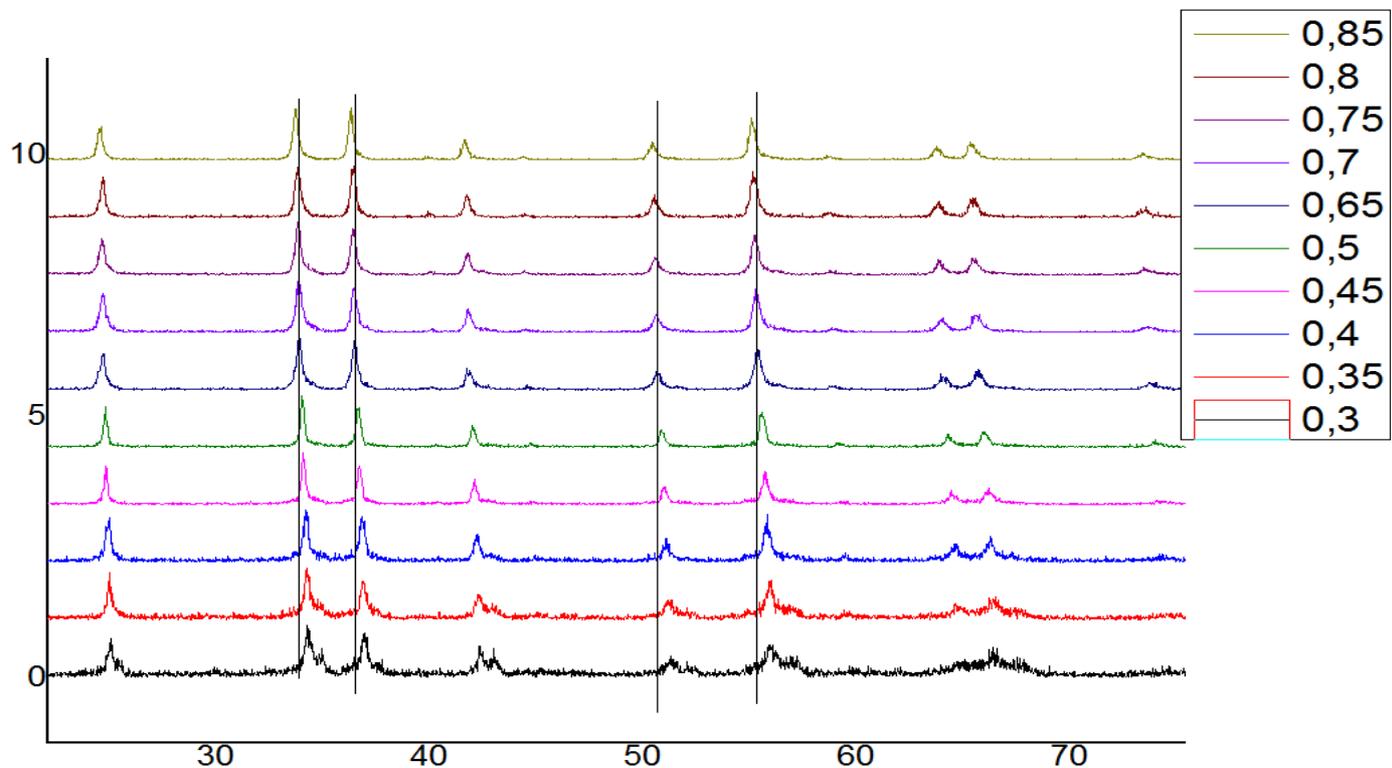
Обработка результатов РФА.

Для выполнения поставленной нами задачи необходимо по данным РФА рассчитать параметры элементарной ячейки получившихся образцов. Предположительно они должны находиться в промежутке между Al_2O_3 и Cr_2O_3 . Радиус атома хрома больше радиуса алюминию, а следовательно при увеличении содержания хрома в соединении параметры должны (по закону Вегарда) увеличиваться линейно. Но это должно было происходить строго до определенного момента – до границы существования твердых растворов и переходе в двухфазную область.

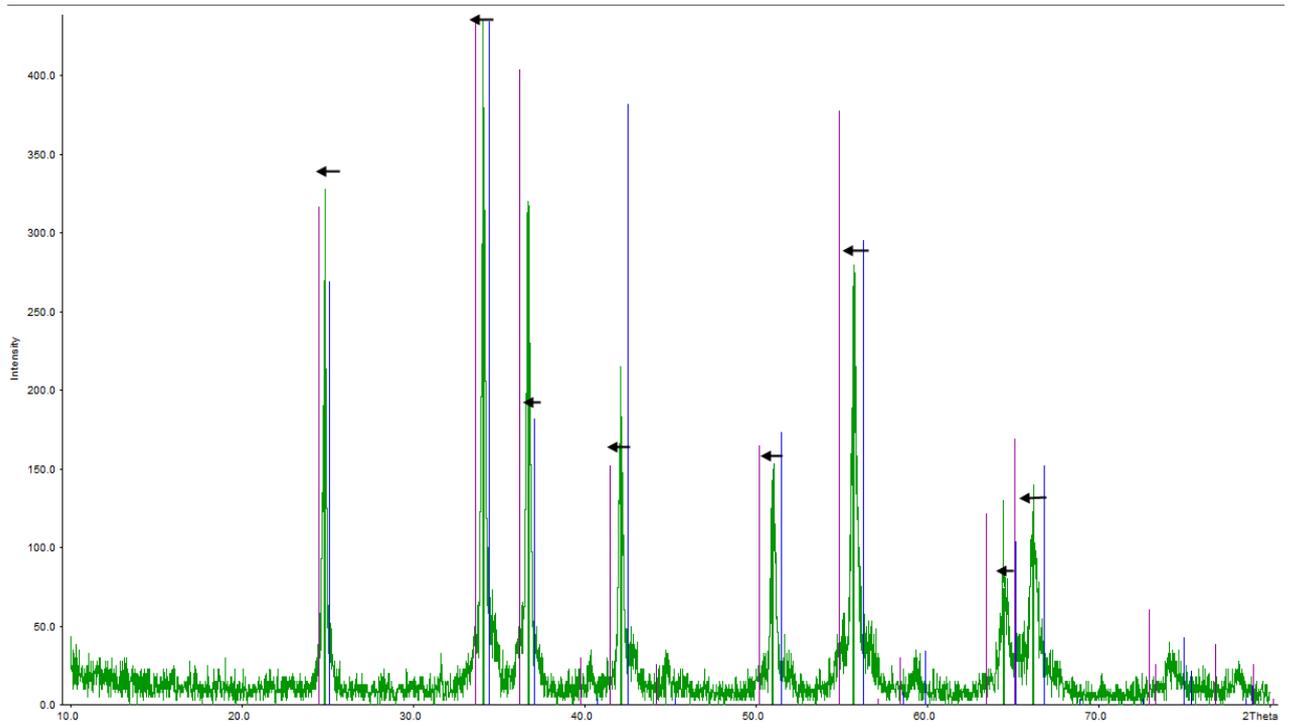
Первые результаты РФА для образцов с концентрацией 5-20% не несли в себе какой-либо информации из-за отсутствия четких пиков и большого шума.



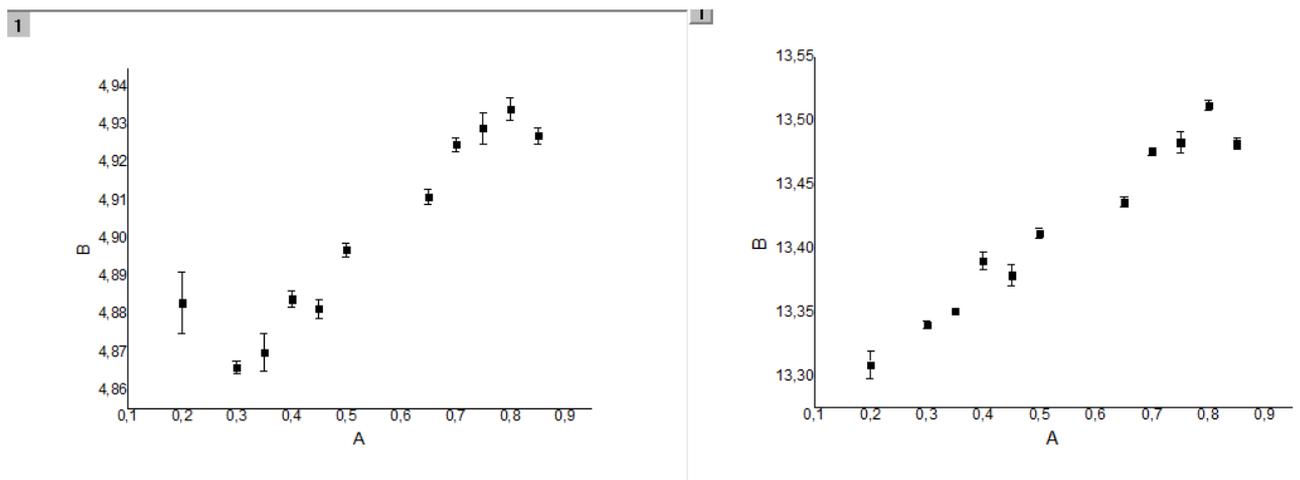
Отсюда можно сделать вывод, что образцы не закристаллизовались. Так как температуры 900⁰С на 2 часа недостаточно для кристаллизации α -модификации оксида алюминия. Образцы 30-85% были более закристаллизованными, но содержали в области 2-х растворов всего 1 набор пиков, который двигался от пиков Al_2O_3 к пикам Cr_2O_3 . На рисунке можно увидеть тенденцию:



Нам Артем Анатольевич Елисеев посоветовал рассчитать передвижение пиков, исходя из соображения, что это два набора близко расположенных пиков с разной интенсивностью.

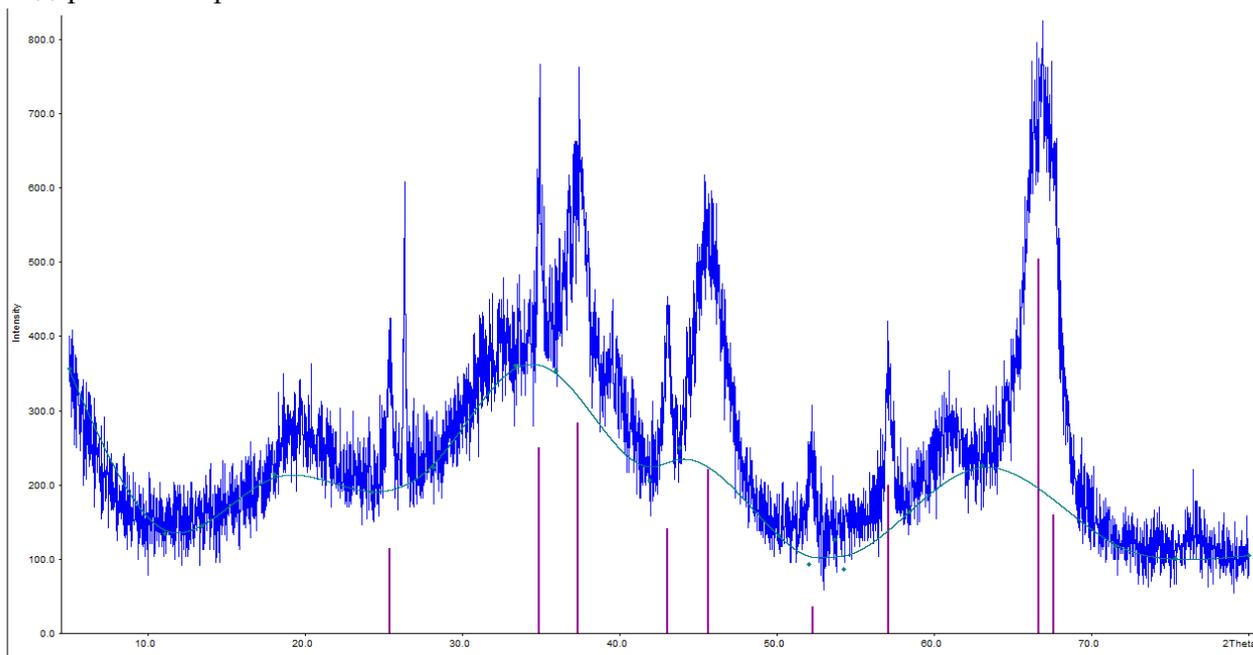


Вот результаты расчёта параметров решетки по этим соотношениям первых результатов РФА:

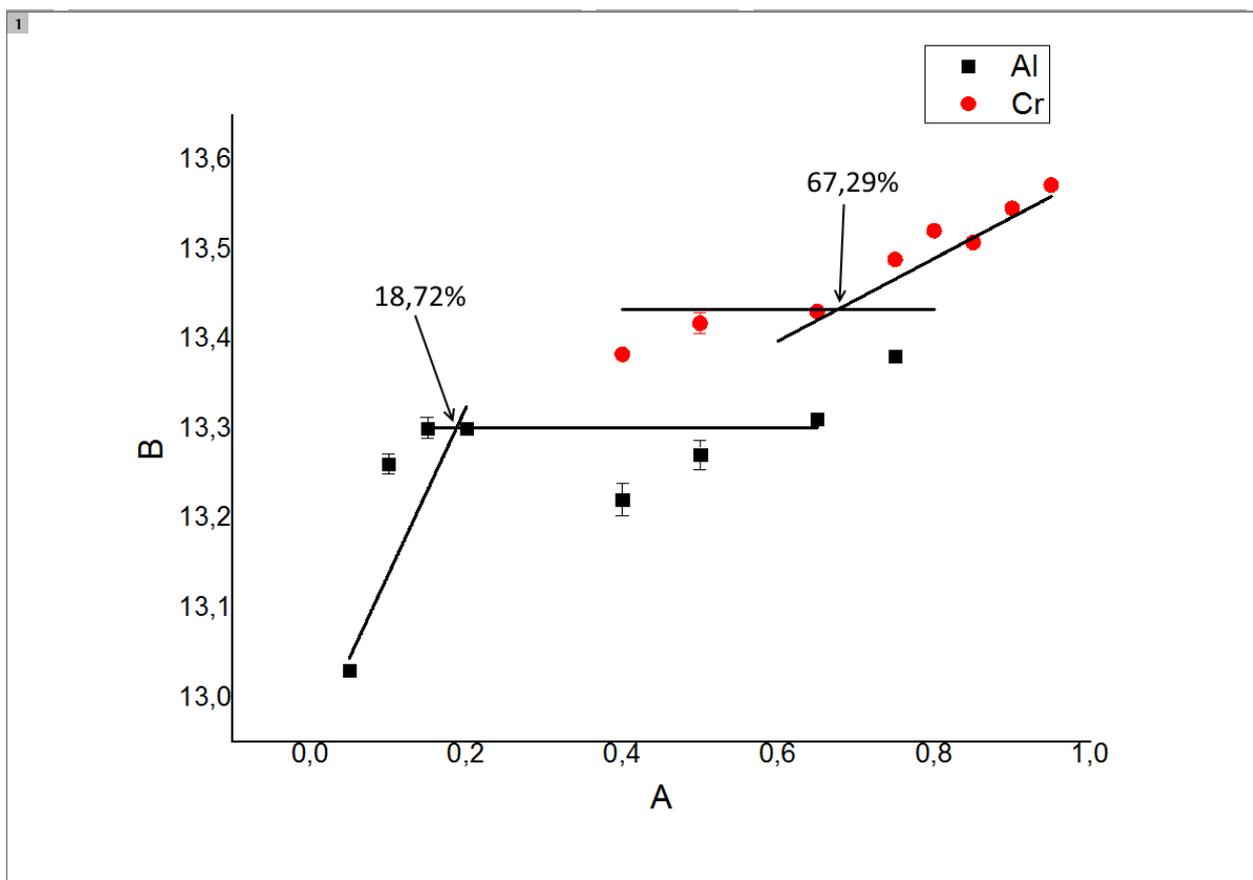


Однако, раз образцы не закристаллизованные, их надо закристаллизовать, решили мы, и поставили образцы на 900°C , на 6 часов. Но даже этого оказалось недостаточно для кристаллизации образцов с малой концентрацией хрома, что видно из РФА образца с 5%

содержанием хрома:



В результате обчета и аппроксимации полученных значений получилось следующее:



Выводы

В ходе работы:

1. Получены образцы с разным содержанием хрома и алюминия,
2. Получены и проанализированы их рентгенограммы,
3. Получен опыт работ с программами WinXPow и OriginPro
4. Было выяснено, что 900°C мало получения четкого разделения пиков в области двухфазного раствора,
5. Примерно определены границы твердых растворов при 900°C . Они находятся в 18,72% и 67,29% содержания хрома, что согласуется с работой Антона Коваленко от 2012 года.

Список литературы

1. А. Вест. Химия твердого тела, Москва, 1988.
2. Д.О.Чаркин, А.И.Баранов, П.С.Бердоносков. Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента", Москва, 2007.
3. Справочник химика, т. 3, под редакцией Б.П.Никольского, Москва, 1965.
4. Л. М. Ковба, В. К. Трунов, Рентгенофазовый анализ, Москва, 1976.
5. Н. Гринвуд, Химия элементов, т. 1,2, Москва, 2011.
6. Отсчеты предыдущих лет.