

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет наук о материалах

Синтез и изучение бинарной системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$

Отчёт по десятинедельному практикуму

Выполнили студенты 1-го курса:

Галстян А.А.

Кочи Г.В.

Кузнецов А.С.

Научные руководители:

Жиров А.И.

Брылёв О.А.

Григорьева А.В.

Трусов Л.А.

Москва, 2016

## Оглавление

Введение и цели работы .....	3
Обзор литературы .....	5
Экспериментальная часть.....	7
Методика .....	7
Результаты эксперимента.....	10
Фазовая диаграмма по экспериментальным данным .....	15
Выводы.....	18
Список использованной литературы .....	19
Благодарности, советы студентам-первокурсникам следующих годов....	20
Приложения .....	21

## Введение и цели работы

Бинарные системы, состоящие из оксидов хрома и алюминия, являются достаточно интересной для изучения темой. Многие из них имеют практическое применение, например, синтетические рубины ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ , легированный небольшими количествами  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Они применяются, в частности в ювелирной и часовой промышленности. Но наиболее примечательным является применение синт. рубина в лазерной технике, в частности, в самых первых лазерах, а также во многих более поздних лазерах красного диапазона.

По этой причине мы выбрали именно эту тему при выполнении задач десятидневного практикума.

Нами были поставлены следующие цели:

- Синтез системы оксидов  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с различным содержанием Cr.
- Изучение зависимости свойств системы от содержания Cr.
- Приблизительное определение границ существования твёрдых растворов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  в  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

В ходе работы были выдвинуты и выполнены следующие задачи:

- Написать обзор литературы по теме работы.
- Выбрать подходящие методики синтеза.
- Провести синтез образцов выбранными методиками; определить их преимущества и недостатки.
- Сделать выводы о количестве и соотношении фаз в образцах с помощью РФ-анализа.
- Вывести зависимость между содержанием Cr и свойствами (цвет, количество фаз) образцов.

- При возможности построить фазовую диаграмму  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$  на основании полученных данных; сравнить её с фазовой диаграммой из литературных источников.

## Обзор литературы

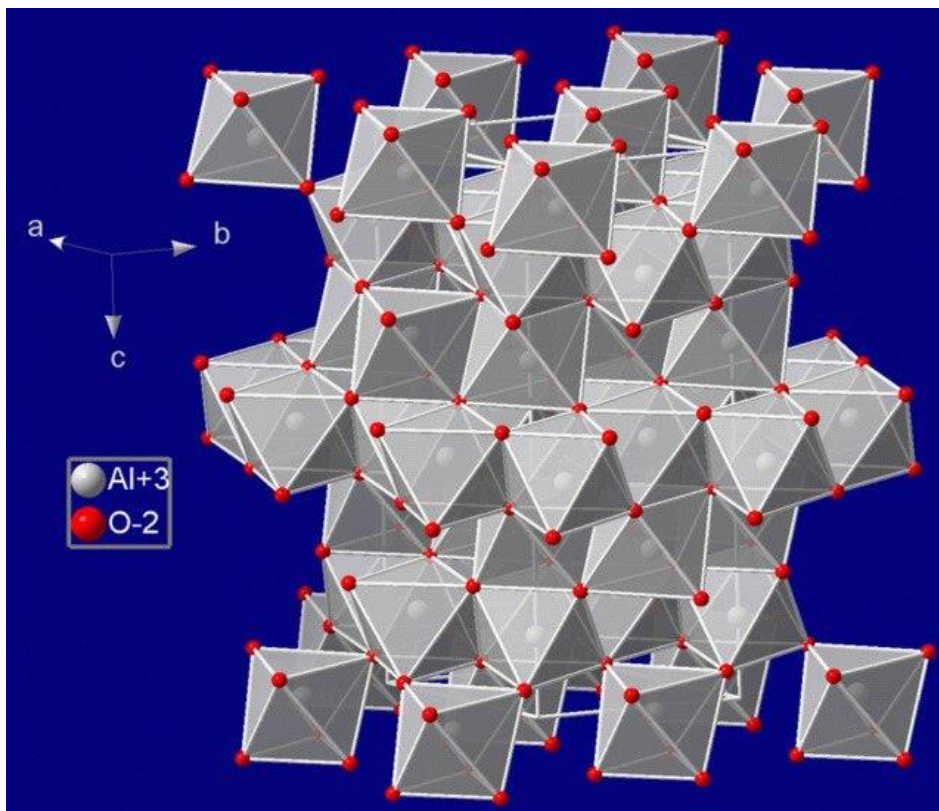
Корунд –  $\alpha$ -модификация оксида алюминия  $Al_2O_3$ . Обладает крайне высокими температурой плавления (2323 К), химической стойкостью и твёрдостью (9 по Моссу, около 90 по Роквеллу). В чистом виде прозрачен, но способен в небольших количествах растворять оксиды других металлов, образуя твёрдые растворы, иногда с достаточно интенсивной окраской. Примером может служить минерал сапфир, имеющий синий цвет и являющийся твёрдым раствором оксидов титана и железа в корунде.

Помимо альфа-формы, существует немало других форм оксида алюминия, отличающихся от корунда по свойствам, например,  $\eta$ -,  $\gamma$ - и  $\chi$ -формы. В нашей работе будет рассматриваться только корунд и  $\gamma$ -форма, получаемая разложением гидроксида алюминия.

$\beta$ -форма оксида хрома  $Cr_2O_3$  по некоторым своим свойствам похожа на корунд, в частности, также обладает очень высокой твёрдостью. Она обладает несколько меньшей химической стойкостью, однако плавиться при ещё более высокой температуре (2708 К). Этот оксид, как и корунд, также обладает свойством ограниченно растворять ионы других металлов.

Растворы  $\beta$ - $Cr_2O_3$  в  $\alpha$ - $Al_2O_3$  (далее –  $\alpha$ -растворы) имеют красный цвет. Это вызвано эффектом фотолюминисценции (ионы хрома в рубине переизлучают свет некоторых определённых длин волн в красный свет). Минерал рубин является примером такого раствора. Эти растворы применяются в ювелирном деле, а также при создании лазеров и т.д. Они, как и растворы  $Al_2O_3$  в  $Cr_2O_3$  (далее -  $\beta$ -растворы), имеют крайне ограниченные пределы существования в чистом виде. Вне этих пределов, согласно литературным источникам, система будет состоять из смеси  $\alpha$ - и  $\beta$ -растворов.

Корунд и  $\beta\text{-Cr}_2\text{O}_3$  имеют схожую структуру (гексагональная сингония, двухслойная плотнейшая шаровая упаковка ионов O), благодаря чему имеет смысл провести сравнение параметров решётки в системе оксидов в зависимости от содержания хрома. Схематическое изображение кристаллической решётки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  расположено ниже:



У решётки есть два параметра - a, c. Объём ячейки, соответственно, является функцией от этих двух параметров.

## Экспериментальная часть

### Методика

Очевидно, что для возможности корректного определения зависимости свойств системы от концентрации оксида хрома и температуры обжига мы должны получить образцы с как можно более высокой степенью гомогенизации.

Очень высокой степени гомогенизации можно было бы добиться при получении твёрдой системы охлаждением жидкой фазы (расплава оксидов нужной концентрации). Но, поскольку оксиды хрома и алюминия имеют очень высокую температуру плавления, получение их смесей из расплавленных чистых оксидов невозможно в условиях десятидневного практикума. Добиться достаточной гомогенизации смеси механическим перемешиванием твёрдых оксидов хрома и алюминия также нельзя, по крайней мере, без специального оборудования.

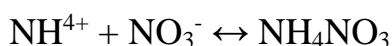
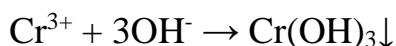
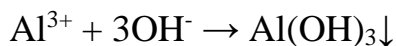
Поэтому в ходе нашей работы мы использовали соединения алюминия и хрома, имеющие относительно низкую температуру разложения, при этом разлагающиеся на относительно чистые оксиды соответствующего металла и газообразные вещества. Такими веществами могут быть, например, двойные соли аммония и нужного металла, либо гидроксиды металлов.

Во время выполнения практикума мы пользовались двумя различными методиками – прокаливанием смеси гидроксидов, соосаждённых раствором аммиака из раствора нитратов этих металлов, и прокаливанием смеси аллюмоаммонийных и хромаммонийных квасцов.

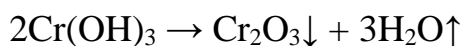
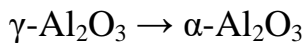
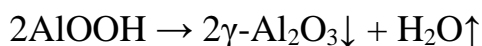
В случае с первой методикой мы сначала готовили растворы  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$  и  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  определённой концентрации. Для этого мы брали девятиводные нитраты соответствующих металлов, растворяли их определённые навески в

дистиллированной воде с добавлением небольшого количества  $\text{HNO}_3$  во избежание гидролиза и доводили объём раствора до необходимого при помощи мерной колбы.

Затем мы отбирали определённый объём растворов нитратов, разбавляли водой и проводили осаждение на магнитной мешалке при помощи определённого количества раствора аммиака (аммиак брался в избытке 10%). При этом проходили следующие реакции:

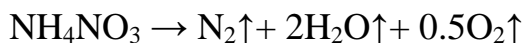


Полученный осадок высушивался в сушильном шкафу, перетирался в фарфоровой ступке и далее прокаливался в печи при температуре сначала 1173 К, а затем 1473 К. При этом происходили следующие реакции:



Полученные  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\beta\text{-Cr}_2\text{O}_3$  при этом взаимодействовали с образованием твёрдых растворов.

Нитрат аммония, который мог попасть в осадок в малых количествах, разлагался в ходе следующей реакции:



В случае со второй методикой мы сначала навески квасцов в нужных количествах, затем перетирали их в ступке, прокаливали на воздуходувной горелке. При этом происходили реакции вида:

$2\text{NH}_4\text{Me}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{NH}_3 \uparrow + \text{Me}_2\text{O}_3 \downarrow + 4\text{SO}_3 \uparrow + \text{H}_2\text{O} \uparrow$ , где  $\text{Me} - \text{Al}, \text{Cr}$ ,  $\text{Me}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3, \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ .



Затем образцы снова перетирались в ступке и обжигались, во время этого  $Al_2O_3$  переходил из  $\gamma$ - в  $\alpha$ -форму, после чего происходило образование твёрдых растворов.

Нами было получено достаточно большое количество образцов, с содержанием хрома от 0.05 до 90 молярных процентов (здесь и далее концентрация оксида хрома в системе выражается в молярных процентах, массовые же проценты в данном отчёте не используются). В ходе работы были определены преимущества и недостатки двух используемых методик:

	Соосаждение и прокаливание гидроксидов	Прокаливание квасцов
Преимущества	Максимально возможная степень гомогенизации системы.  При использовании растворов с относительно небольшой концентрацией – высокая точность.	Метод не требует работы с растворами и требует мало времени.
Недостатки	Метод требует точного приготовления растворов.  Фильтрация и, в особенности, сушка гидроксидов занимают много времени.	Несколько меньшая степень гомогенизации в системе оксидов (абсолютно равномерно перемешать квасцы в ступке невозможно, следовательно, где-то концентрация ионов хрома в уже готовом образце будет больше или меньше заданной).  Меньшая точность.

В теории, выход продукта в обоих методиках должен был быть достаточно высоким, т.к. после обжига могут остаться только те твёрдые вещества, которые нужны нам, и они не могут расплавиться или испариться при данной температуре, а побочные продукты уходят в виде газообразных веществ, и абсолютное большинство потерь может быть связано только с потерями при фильтровании/перетирании и др. операциях до обжига.

### **Результаты эксперимента**

Нами было получены образцы с содержанием Cr от 0.05 mol % до 90 mol %. Выход был достаточно высоким – около 85-95%. Это соответствует теоретическим предположениям о выходе, высказанным выше. Потери, как также писалось ранее, обусловлены, вероятно, преимущественно механическими потерями при перетирании и других операциях до обжига.

Красноватая окраска, соответствующая рубину, в чистом виде проявилась у 13 образцов с содержанием хрома от 0.3 до 15 mol % после прокаливании при 1473 К. Наиболее насыщенной она получилась у образцов с содержанием хрома 5 mol %. У образца с содержанием хрома 0.05 mol % красная окраска не наблюдалась - вероятно, она была выражена слишком слабо, чтобы её было возможно заметить невооружённым глазом. После прокаливании при 1173 К красная окраска наблюдалась только у двух образцов (0.3 и 0.5 mol % Cr), образец с 0.05 % хрома не был окрашен, остальные образцы в зависимости от концентрации хрома принимали зелёную окраску разной степени насыщенности.

Окраска образцов связана с наличием  $\alpha$ - или  $\beta$ -растворов.  $\alpha$ -растворы имеют красный цвет,  $\beta$ -растворы, как и чистый  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  - зелёный, а чистый корунд бесцветен. Поэтому при очень малых ( $\ll 0.1$  mol %) концентрациях система оксидов бесцветна, при малых ( $\sim 0.1$ - $\sim 15$  mol %) она имеет относительно чистый красный или розовый цвет различной (в зависимости от концентрации хрома) насыщенности, хотя при 10-15 % уже начинает быть заметным влияние другого цвета, при средних ( $\sim 20$ - $\sim 70$  mol %) - смешанный

цвет, являющийся совмещением красного и зелёного в разных пропорциях (в зависимости от концентрации хрома - красно-коричневый, красно-серый, серый и т.д.), а при больших (70-100 mol %) - зелёный разной степени насыщенности.

В случае с обжигом при 1173 К система либо не переходит в состояние одного твёрдого раствора из-за недостаточной температуры (в случае с  $C_{Cr}$  от ~1 до ~80 mol %), либо имеет зелёный цвет и в состоянии одного раствора, поэтому почти у всех образцов была получена зелёная окраска.

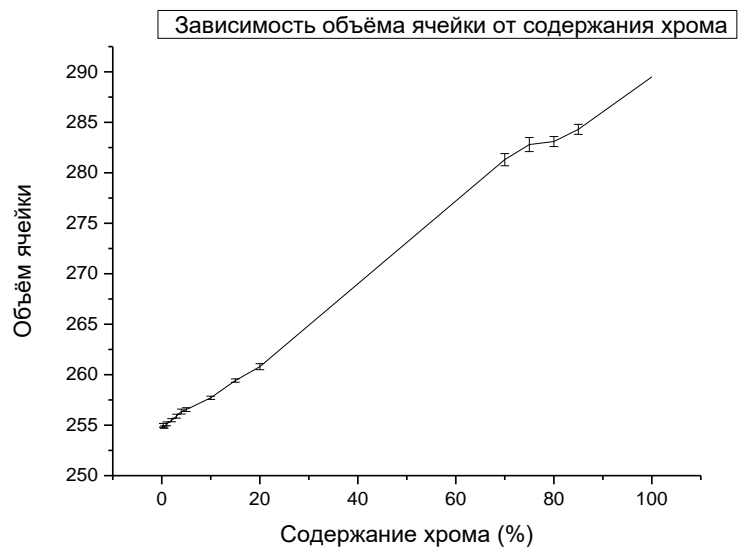
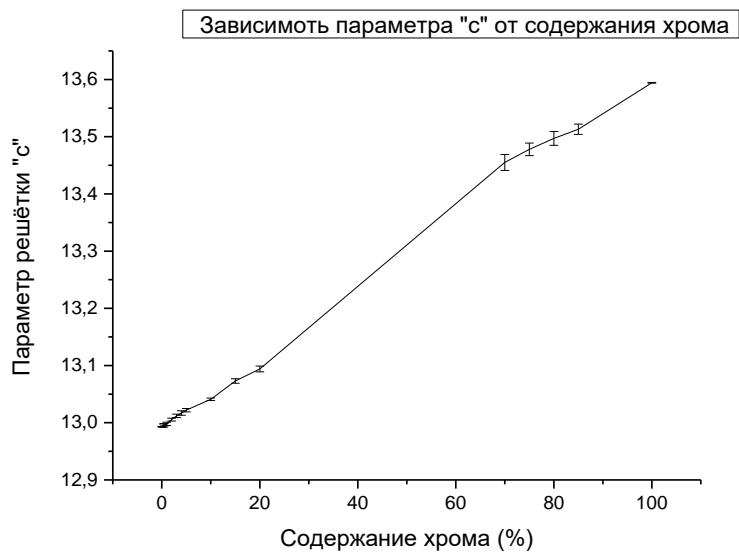
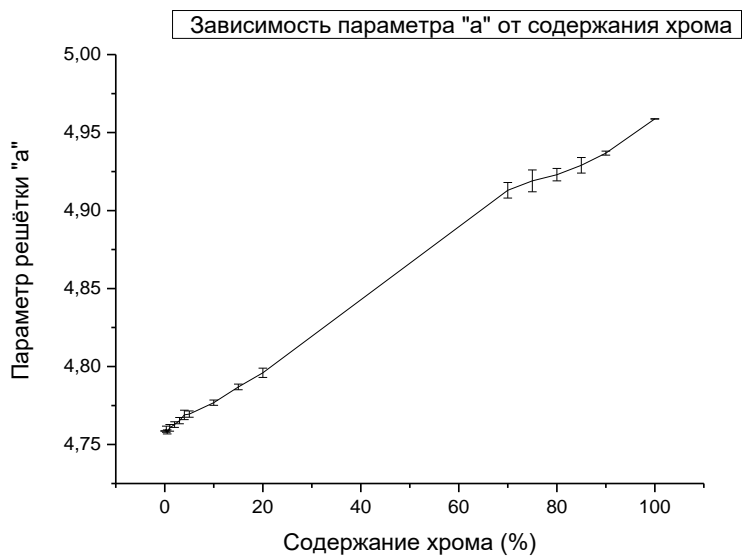
В таблице ниже приведена зависимость цвета образцов и количества фаз (последние определены при помощи РФ-анализа) от содержания Cr и температуры прокаливания:

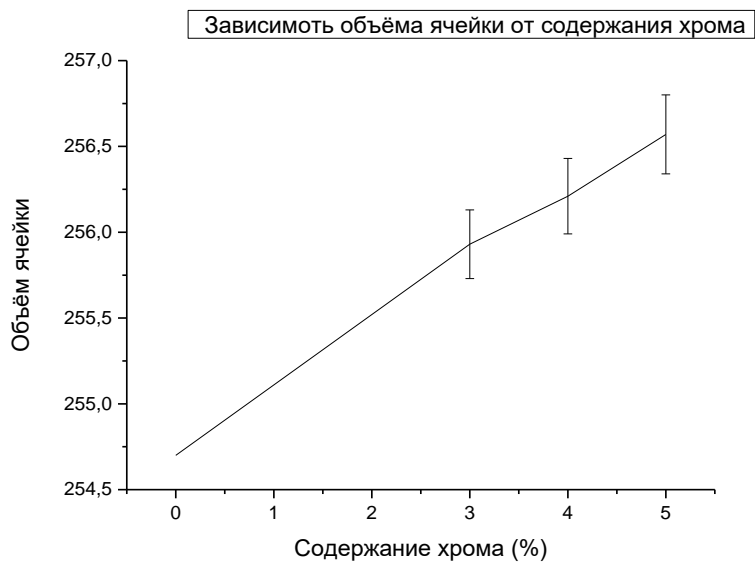
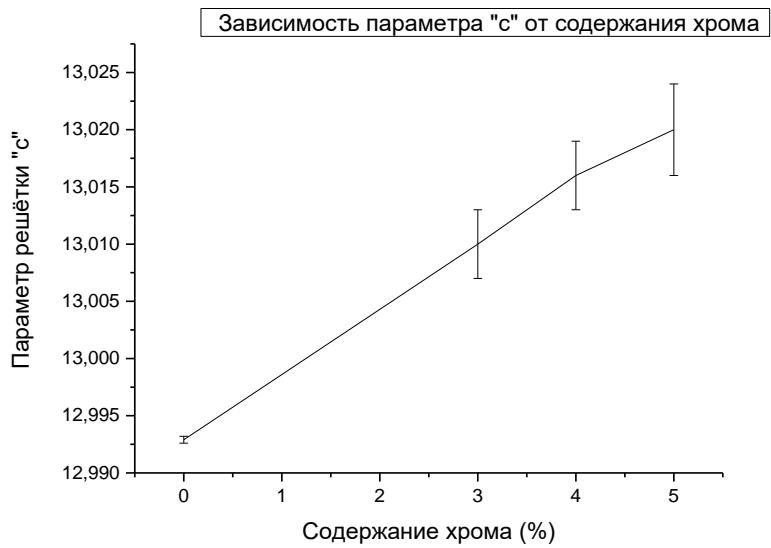
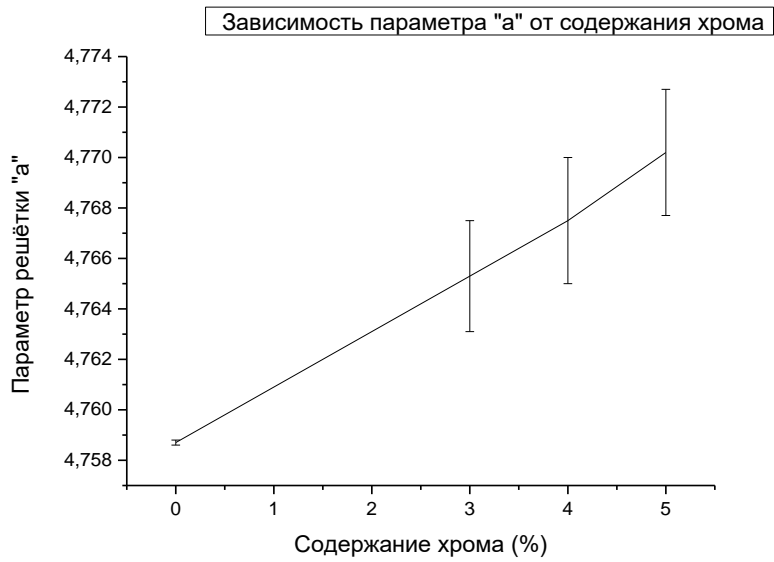
$C_{Cr}$ (mol %)	Цвет соосаждённых гидроксидов	Цвет конечного продукта после обжига при 1173 К	Цвет конечного продукта после обжига при 1473 К	Количество фаз после обжига при 1473 К	Количество фаз после обжига при 1173 К
0.05				1	1
0.5				1	1
1				1	1
2				1	2
3				1	2
4				1	2
5				1	2
10				1	2
15				1	2
20				2	2
25				2	2
45				2	2

50				2	2
65				2	2
70				1	2
75				1	2
80				1	1
85				1	1
90				1	1

При существовании двух фаз в системе на диаграмме РФ-анализа появляются пики, не соответствующие карточкам чистых веществ. В случае с одной фазой наблюдается только смещение пиков (конкретно в нашем случае – при увеличении концентрации хрома параметры решётки возрастают, следовательно, параметр  $d$  в уравнении Брэгга-Вульфа ( $2d \cdot \sin \Theta = k \cdot \lambda$ , где  $d$  — межплоскостное расстояние,  $\Theta$  — угол скольжения (брэгговский угол),  $n$  — порядок дифракционного максимума (мы рассматриваем только  $n = 1$ ),  $\lambda$  — длина волны) увеличивается, а  $\sin \Theta$ , соответственно, уменьшается, из-за чего уменьшается и сам угол  $\Theta$  – это видно в диаграммах в приложениях).

Помимо количества фаз, РФА помог определить также численные значения параметров решётки. Зависимость параметров решётки от содержания Cr для образцов, обожжённых при 1473 К, отображена на графиках ниже. На первых трёх графиках отображены зависимости параметров решётки от состава системы для образцов, полученных из соосаждённых гидроксидов, на последующих - для образцов, полученных из квасцов. Графики построены в программе OriginPro.





Как мы видим, зависимость параметров решётки от концентрации хрома близка в пределах погрешности к линейной. Это соответствует эмпирическому закону Вегарда, который гласит, что существует линейная зависимость при постоянной температуре между свойствами кристаллической решётки системы и концентрацией отдельных её элементов.

### **Фазовая диаграмма по экспериментальным данным**

В идеальном случае для построения фазовой диаграммы нужно использовать данные полученные непосредственно при температуре обжига. Но в нашем случае, поскольку переход системы из состояния твёрдых растворов в состояние механической смеси оксидов кинетически достаточно сильно затруднён, как и переход из области одного твёрдого раствора в область существования двух растворов, мы можем принять допущение, что фазовый состав системы после обжига в некоторой степени сохраняется.

Нам известно, что образцы с концентрацией хрома 0.3-15 mol % образуют одну фазу ( $\alpha$ -раствор) только при обжиге при 1473 К, а при обжиге при 1173 К образуют две фазы. Следовательно, при этих концентрациях на диаграмме есть два поля -  $\alpha$ -раствор и смесь фаз, а линия, разделяющая их, лежит между 1173 и 1473 К.

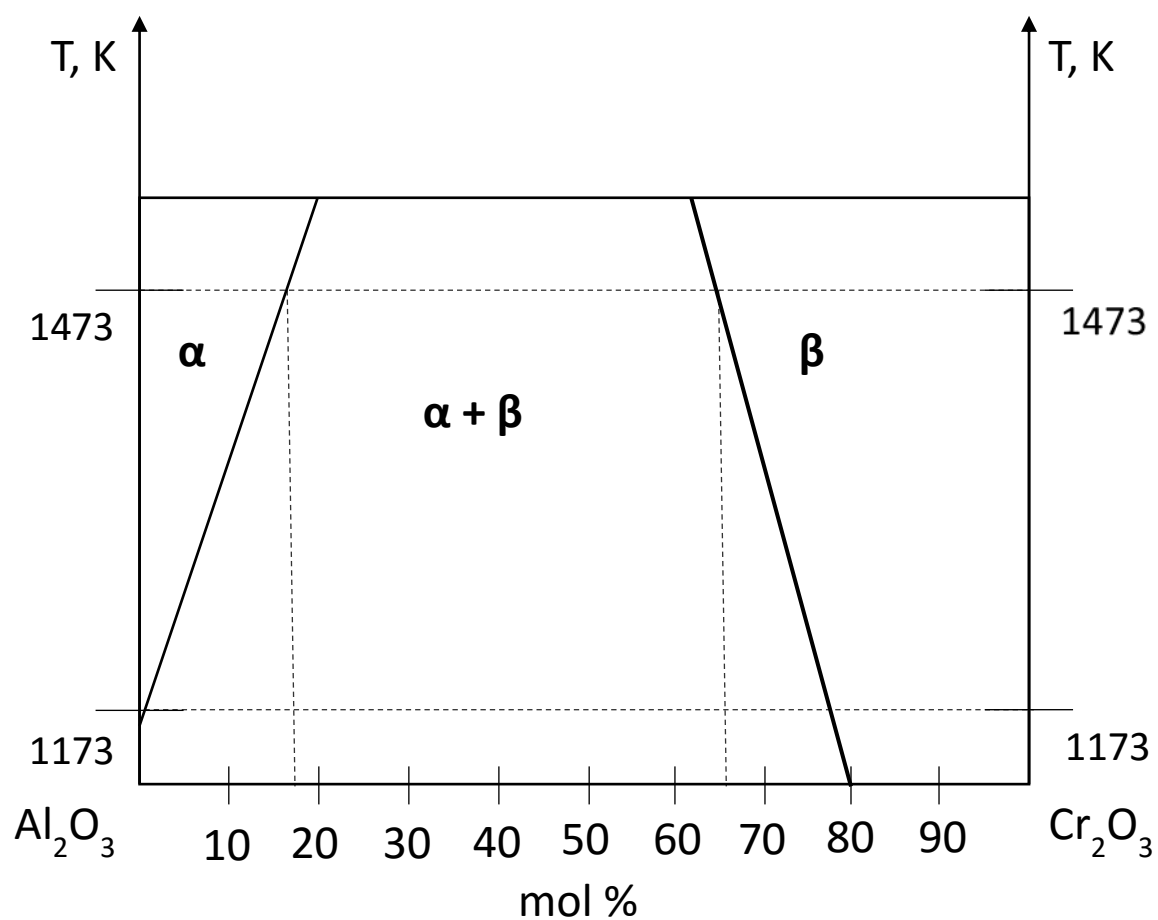
При концентрации 20 mol % и более при любой температуре образуется две фазы. Следовательно, между 15 и 20 mol % линия, разделяющая поля, заметно уходит вверх, и при 20% находится уже выше 1473 К.

При концентрации 70 mol % и более при обжиге при 1473 К образуется одна фаза (очевидно,  $\beta$ -раствор), а при обжиге при 1173 К - две фазы. Следовательно, здесь снова существует два поля, и линия их раздела снова проходит между 1173 и 1473 К.

При концентрации 80 mol % и более существует одна фаза при обоих видах обжига. Следовательно, линия раздела полей проходит ниже 1173 К.

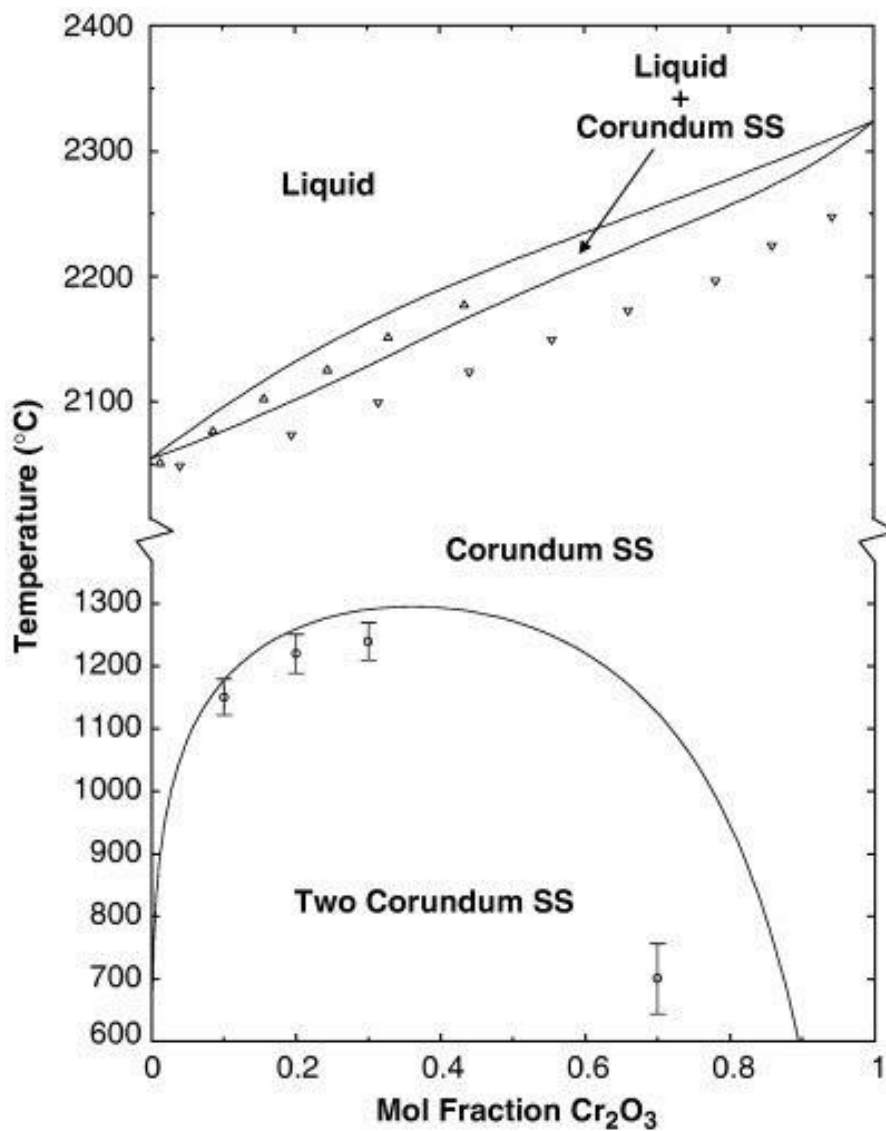
По этим данным мы можем построить фрагмент фазовой диаграммы системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ , с температурой от 1173 до 1473 К и концентрацией  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  от 0 до 100 mol %.

Построенный фрагмент выглядит так:





Он с некоторой степенью точности соответствует реальной фазовой диаграмме, взятой из литературных источников, которая будет приведена ниже. Прямая форма линий раздела полей обусловлена тем, что у нас имелась возможность провести обжиг только при двух температурах.



## Выводы

- $\alpha$ -растворы в чистом виде существуют в пределах от 0 до приблизительно 15 mol % Cr (при обжиге при 1473 К).
- $\beta$ -растворы в чистом виде существуют в пределах от приблизительно 70 до 100 mol % Cr (при обжиге при 1473 К).
- В остальных случаях обнаруживается две фазы.
- Для полного протекания реакций образования твёрдых растворов обжига при 1173 К далеко не всегда достаточно, поэтому, если целью является получение именно твёрдых растворов (особенно –  $\alpha$ -растворов, которые практически невозможно получить при 1173 К), оптимальный вариант - обжиг при 1473 К или (в случае с большей, чем 20 mol %, концентрацией  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) более высокой температуре.
- В случае, если требуется высокая точность, синтез системы оксидов из соосаждённых гидроксидов более предпочтителен.
- Параметры решётки (a, c, объём ячейки) зависят от содержания Cr практически линейно, и с увеличением содержания хрома они увеличиваются. Это соответствует закону Vegarda.

## Список использованной литературы

1. Н. Гринвуд. "Химия элементов", т. 1, 2 / Н. Гринвуд. - Москва, 2011.
2. Д. А. Чаркин. "Методическая разработка к практикуму "Начала химического эксперимента" / Д. А. Чаркин, А. И. Баранов, Д. С. Бердоносов. - Москва, 2007.
3. Ю.Д. Третьяков. "Неорганическая химия" / Ю. Д. Третьяков. - Москва: Химия, 2001.
4. "Физико-химические основы неорганической химии" / ред. Ю. Д. Третьяков.
5. А. Вест. "Химия твёрдого тела" / А. Вест. - Москва: Мир, 1988.
6. Л. М. Ковба, В. К. Трунов. "Рентгенофазовый анализ" / Л. М. Ковба, В. К. Трунов. - Москва, 1976.
7. Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. "Современная неорганическая химия", т. 3 / Ф. Коттон, Дж. Уилкинсон. - Москва: Мир, 1969.
8. "Справочник химика (2-е издание)", т. 3. / ред. Б. П. Никольский. - Москва: Мир, 1965.
9. Thermochemical Analysis and Modeling of the  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ , and  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  Systems Relevant to Refractories" / T. M. Besmann, N. S. Kulkarni, K. E. Spear. - 2006.
10. Отчёты студентов первого курса ФНМ прошлых лет.

## **Благодарности, советы студентам-первокурсникам следующих годов.**

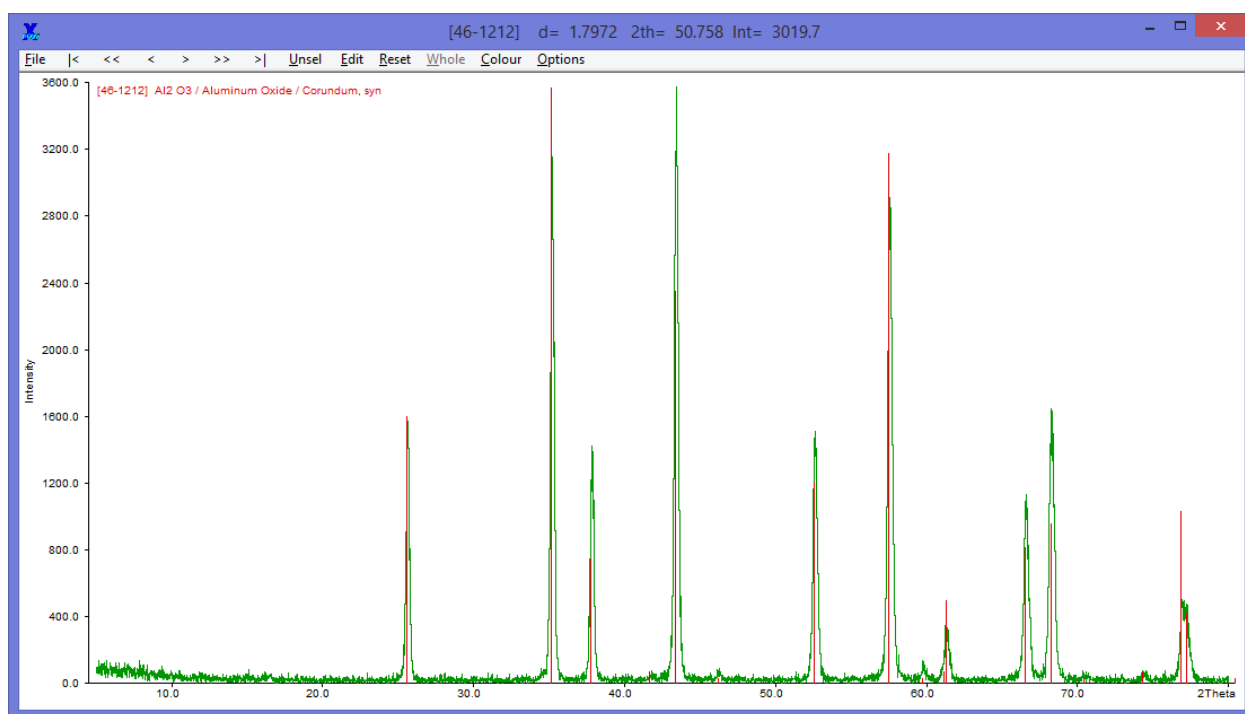
Авторы работы выражают благодарность Александру Ивановичу Жирову, Анастасии Вадимовне Григорьевой, Олегу Александровичу Брылёву и Льву Артёмовичу Трусову за помощь в выполнении задач практикума, а также работникам практикума – Евгению Васильевичу, Сергею Геннадьевичу и Галине Давыдовне.

Тем, кто будет выполнять задачи десятидневного практикума в будущем, рекомендуем правильно подойти к выбору темы, изучить литературу по теме до начала практической работы, а также не откладывать написание отчёта на последние 2 дня. Также при получении твёрдых систем обжигом следует проверить, существуют ли все из компонентов системы в твёрдом виде при температуре обжига.

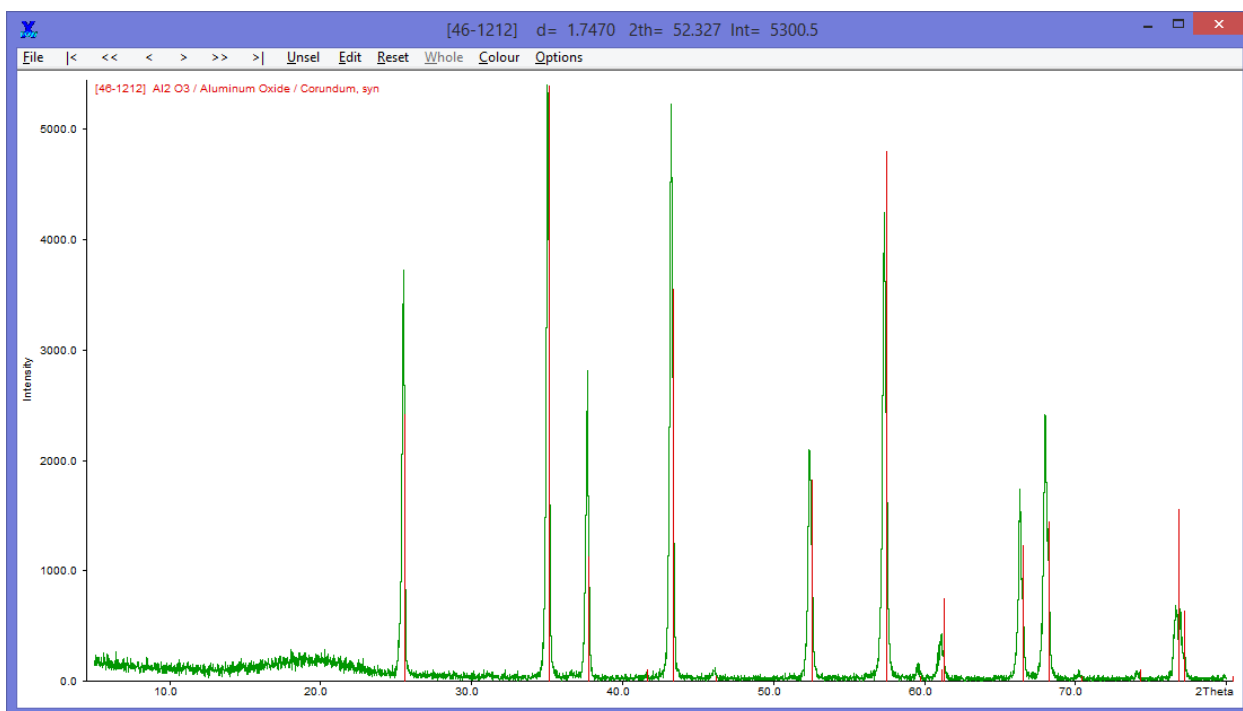
## Приложения

Ниже представлены РФ-диаграммы для образцов с различным содержанием хрома (температура обжига – во всех случаях 1473 К).

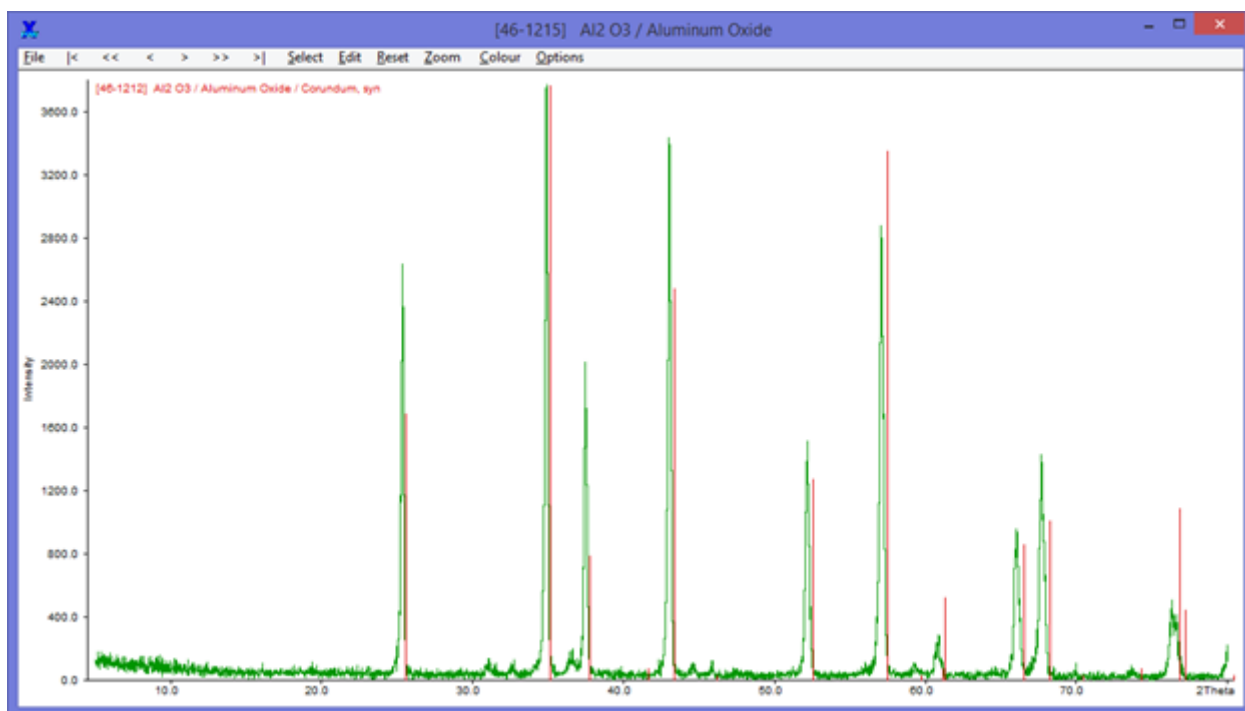
0.3%:



5%:



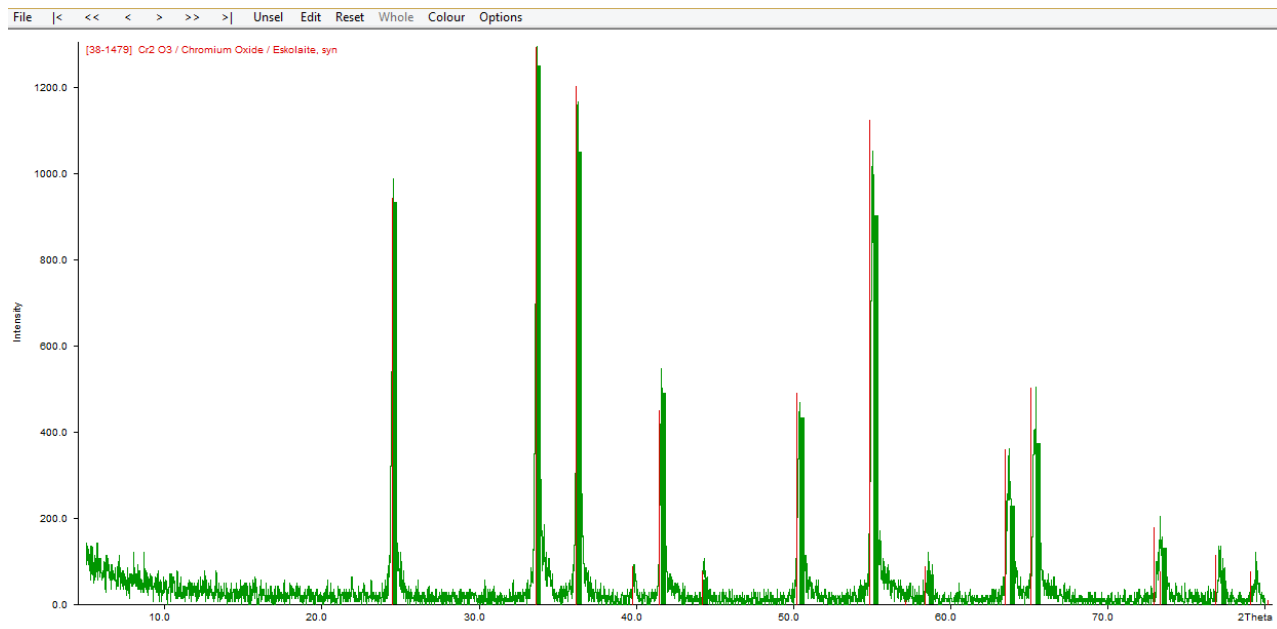
15%:



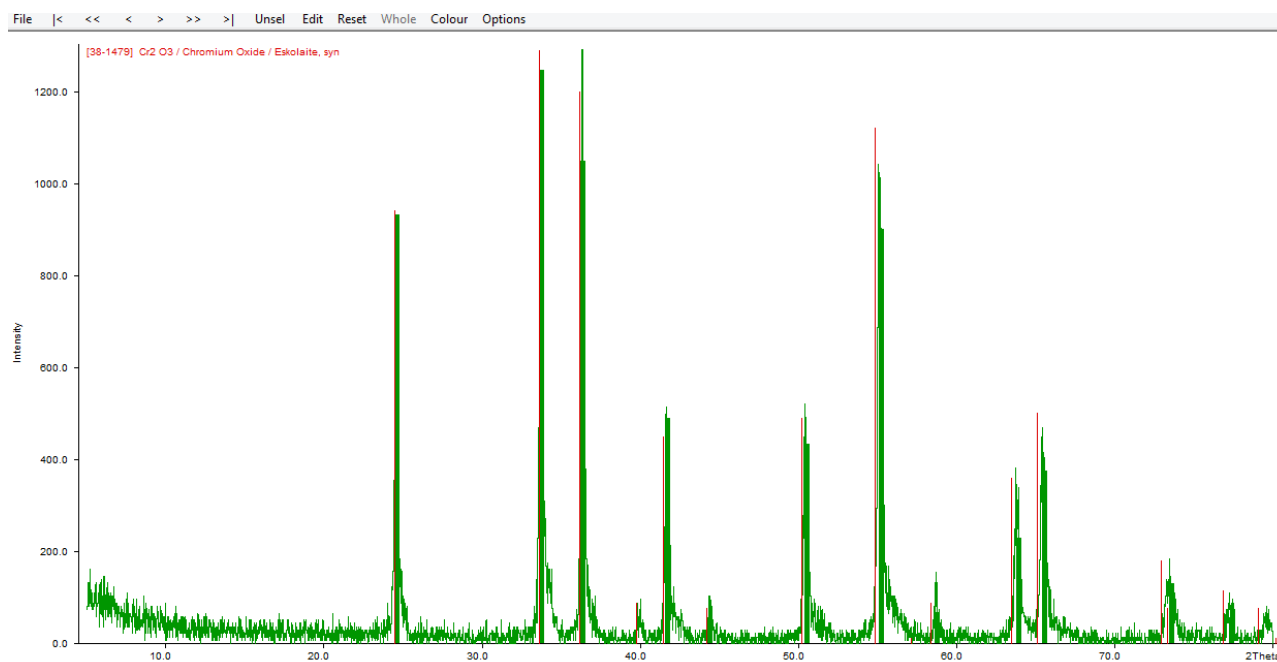
Мы видим, что с увеличением содержания хрома пики сдвигаются влево относительно пиков чистого корунда.

В случае с большими концентрациями хрома мы видим, что при уменьшении концентрации  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  пики смещаются вправо относительно пиков чистого  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

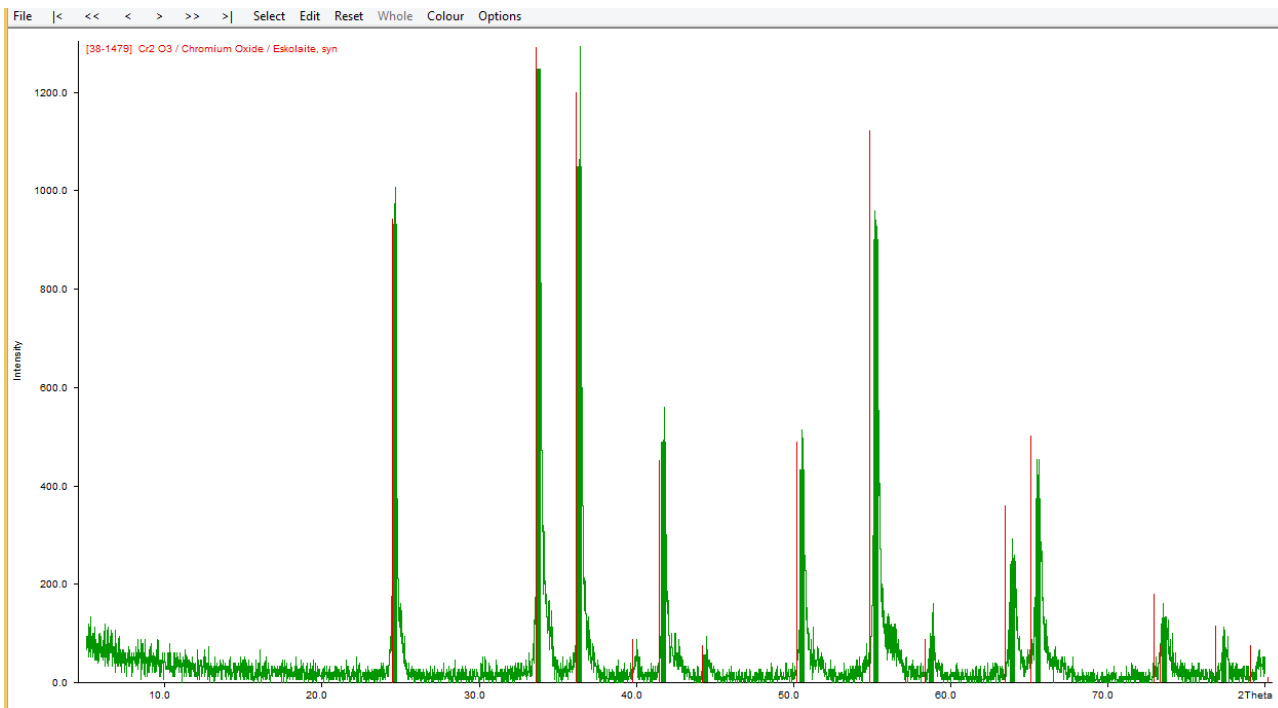
80%:



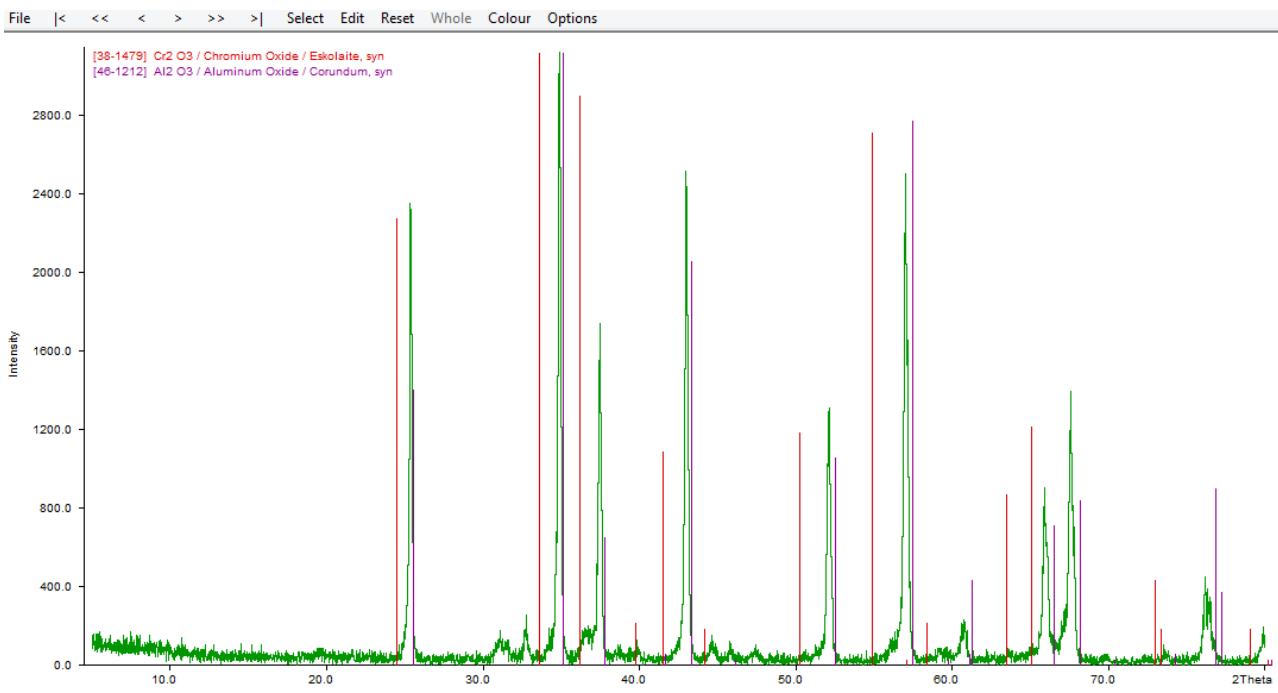
75%:



70%:



На диаграмме ниже представлен образец, в котором присутствуют две фазы. Мы видим наличие «лишних» пиков.





На фотографиях ниже можно наблюдать наши образцы после обжига.

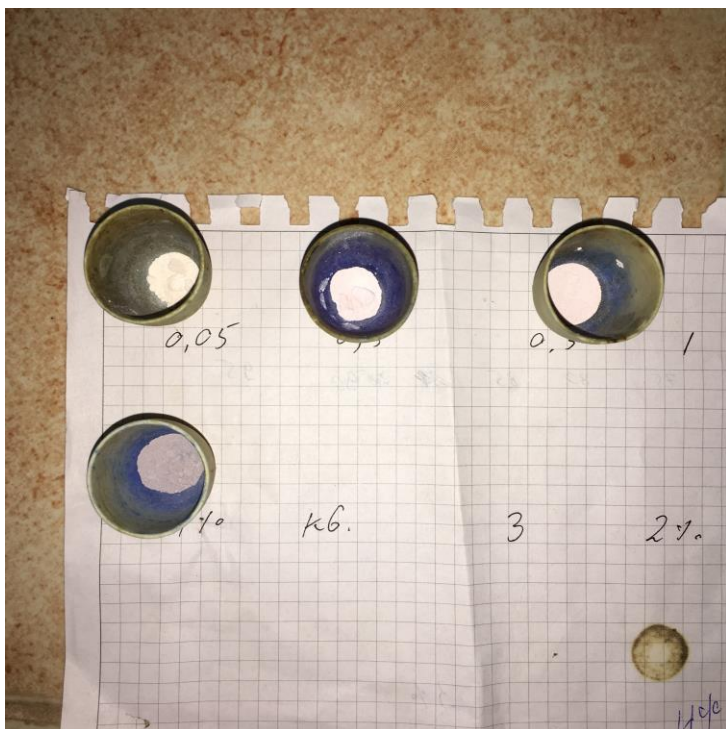
Слева – 5%-ый образец после обжига при 1173 К, справа – он же после обжига при 1473 К:



На этой фотографии мы видим образцы с большой концентрацией хрома:



На фотографии ниже – образцы с малым содержанием хрома после обжига при 1473 К:



Далее мы видим образец с содержанием хрома 15 мольных процентов после обжига при 1473 К. Можем отметить, что цвет образца не является чистым красным или розовым.

