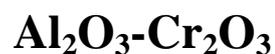


Московский государственный университет имени
М.В.Ломоносова Факультет наук о материалах

Синтез твердых растворов в системе



Отчёт по десятинедельному практикуму

Выполнили студенты 1-го
курса:

Степанова Д.А.

Ябланович А.Д.

Научные руководители:

Жиров А.И.

Брылёв О.А.

Григорьева А.В.

Зыкин М.А.

Москва, 2017

Оглавление

1. Введение	3
2. Обзор литературы.....	4
3.Цели и задачи работы	6
4. Экспериментальная часть.....	7
4.1Синтез хромоаммонийных квасцов.	7
4.2Расчёт навесок.	8
4.3 Метод соосаждения.....	8
4.4 Метод механической гомогенизации.....	9
5. Обсуждение результатов.	10
6. Выводы	15
7. Список литературы	16
8. Благодарности.....	16
9. Приложения	17

1. Введение

Разновидности корунда были известны еще с доисторических времен и всегда привлекали людей своими разнообразными окрасками. По химическому составу, корунд представляет собой окись алюминия ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), содержание Al - 53,2 %. В чистом виде это прозрачный минерал, окраску ему придают примеси Cr, FeиV.

Рубин является одной из разновидностей красного корунда. Оттенок минерала варьируются от ярко-розового до насыщенно-красного и зависит от количества примесей хрома. Этот минерал уступает по прочности только алмазу. Коэффициент твёрдости рубина равен 9 по шкале Мооса.

Бинарные системы, состоящие из оксидов хрома и алюминия, являются достаточно интересной для изучения темой. В настоящее время синтетические рубины применяются при изготовлении часов и ювелирных украшений, а также в квантовой электронике как элемент лазера. По этой причине мы выбрали именно эту тему при выполнении задач десятидневного практикума.

2. Обзор литературы

Корунд – α -модификация оксида алюминия Al_2O_3 (пространственная группа $R\bar{3}c$, гексагональная сингония, схематическое изображение кристаллической решётки Al_2O_3 представлено на рис.1). Обладает крайне высокой температурой плавления (2323 К), химической стойкостью и твёрдостью (9 по Моссу, около 90 по Роквеллу).

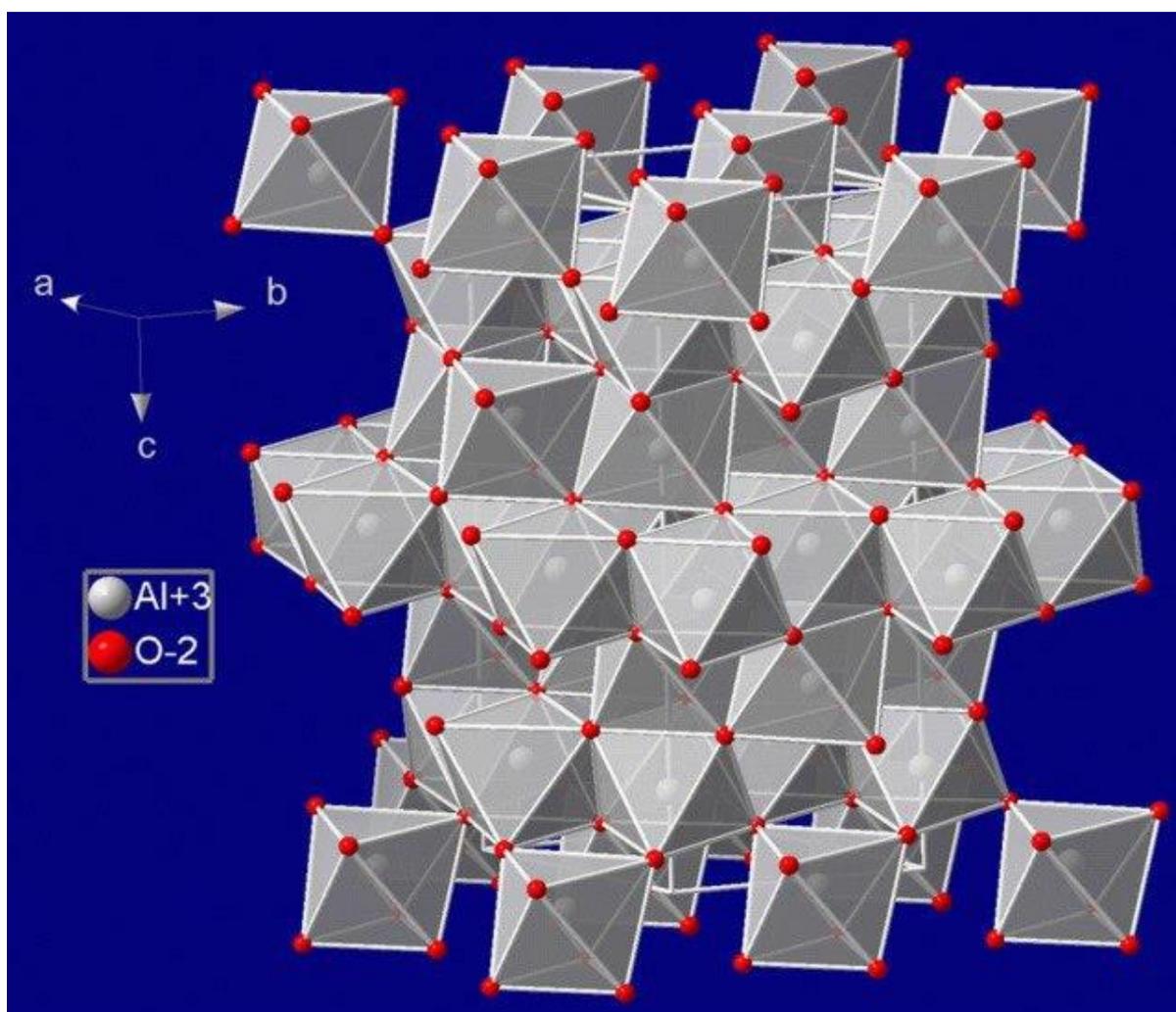
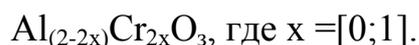


Рис. 1. Структура Al_2O_3

β -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 плавится при ещё более

высокой температуре (2708 К). Этот оксид, как и корунд, также обладает свойством ограниченно растворять ионы других металлов.

Рубин является твердым раствором замещения (раствор β - Cr_2O_3 в α - Al_2O_3 , далее – α -раствор), т.е. представляет собой корунд, в котором часть ионов Al^{3+} замещена на ионы Cr^{3+} . Общую формулу рубина можно записать в виде:



Рассматривая не отдельные ионы, а всю структуру целиком, можно считать, что решетка состоит из ионов кислорода и гипотетических ионов M^{3+} , имеющих промежуточные физические свойства между Al^{3+} и Cr^{3+} [1].

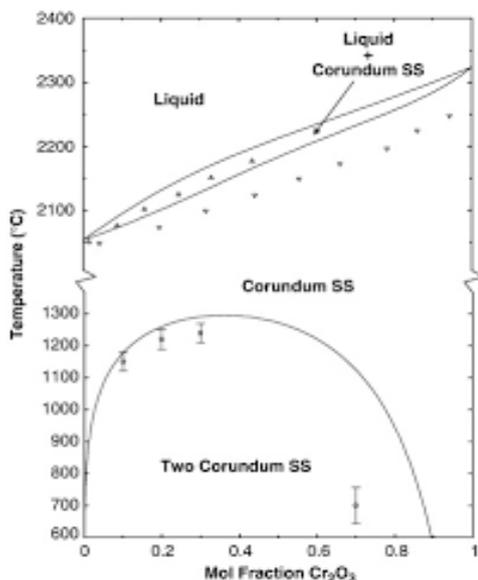


Рис.2.

Фазовая диаграмма

Cr_2O_3 - Al_2O_3 , [5]

α -растворы имеют красный цвет. Это вызвано эффектом фотолюминисценции (ионы хрома в рубине переизлучают свет некоторых определённых длин волн в красный свет). Они, как и растворы Al_2O_3 в Cr_2O_3 (далее - β -растворы), имеют крайне ограниченные пределы существования в чистом виде. Вне этих пределов система будет состоять из смеси α - и β -растворов.

На рис. 2 представлена фазовая диаграмма Cr_2O_3 - Al_2O_3 .

3.Цели и задачи работы

Цели работы:

- синтезировать твердые растворы с общей формулой $Al_{2-2x}Cr_{2x}O_3$ ($x=[0;1]$)
- изучить их свойства (параметры решетки, цвет) и сравнить результаты с литературными данными
- проверить, выполняется ли закон Вегарда

Для достижения цели работы, нами были поставлены следующие задачи:

- Исследовать теоретические данные о твердых растворах $Al_2O_3-Cr_2O_3$.
- Получить хромоаммонийные квасцы для дальнейшего синтеза
- Получить твердые растворы $Al_2O_3-Cr_2O_3$ разных составов способом гидрокарбонатного соосаждения.
- Получить твердые растворы $Al_2O_3-Cr_2O_3$ разных составов методом механической гомогенизации
- Обработать результаты рентгенофазового анализа

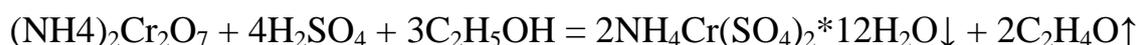
4. Экспериментальная часть.

Для исследования зависимости свойств системы $Al_2O_3-Cr_2O_3$ от мольной доли оксидов необходимо добиться как можно большей степени гомогенизации образцов. В нашей работе эта цель достигалась двумя способами: методом механической гомогенизации (перетиранием и последующим прокаливанием смеси квасцов) и методом соосаждения гидроксидов из квасцов с последующим прокаливанием осадка до оксидов. В качестве исходных веществ в обоих случаях были использованы хромоаммонийные и алюмоаммонийные квасцы. Алюмоаммонийные квасцы имелись в наличии, поэтому из исходных веществ синтезировали только хромоаммонийные квасцы.

4.1 Синтез хромоаммонийных квасцов.

В 100 мл воды растворили 15 г дихромата аммония. При этом наблюдали образование оранжевого раствора. К раствору прилили концентрированную серную кислоту в двойном избытке по сравнению с теоретическими расчётами (все расчёты приведены ниже). При этом происходило сильное нагревание реакционной смеси. При дальнейшем добавлении спирта в реакционную смесь было очень важно не превышать температуру $40^{\circ}C$, так как в результате перегрева в смеси могли образовываться комплексные ионы состава $[Cr(H_2O)_4(SO_4)]^+$. В связи с этим стакан с реакционной смесью поместили в кристаллизатор, заполненный холодной водой, а воду периодически меняли. Раствор постепенно становился фиолетовым, и выпадал осадок того же цвета. Несмотря на то, что синтез выполняли под тягой, чувствовался характерный запах ацетальдегида.

Реакция получения хромоаммонийных квасцов:



Осадок отфильтровывали при помощи водоструйного насоса, промывали небольшим количеством дистиллированной воды. Полученные кристаллы сушили на воздухе в течение четырех суток.

4.2 Расчёт навесок.

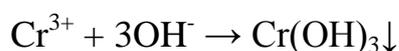
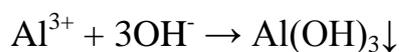
Как для метода соосаждения, так и для механической гомогенизации, были подготовлены по 11 навесок. Первый образец представлял собой просто алюмоаммонийные квасцы, а в каждом следующем увеличивали концентрацию хромоаммонийных квасцов вплоть до образца, состоящего только из них (с шагом в 0,1 (мольная доля)). В навески для соосаждения добавляли необходимое количество гидрокарбоната натрия (рассчитанного в 10%-ном избытке). Все расчёты приведены в таблице 1.

№ образца	Мольная доля Cr ₂ O ₃	Мольная доля Al ₂ O ₃	m NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ •12H ₂ O, г	m NH ₄ Al(SO ₄) ₂ •12H ₂ O, г	m NaHCO ₃ , г
1	0	1	0,0000	4,4412	2,7176
2	0,1	0,9	0,4467	3,8103	2,5907
3	0,2	0,8	0,8536	3,2357	2,4750
4	0,3	0,7	1,2256	2,7103	2,3692
5	0,4	0,6	1,5672	2,2279	2,2721
6	0,5	0,5	1,8819	1,7835	2,1827
7	0,6	0,4	2,1727	1,3727	2,1000
8	0,7	0,3	2,4423	0,9920	2,0234
9	0,8	0,2	2,6930	0,6380	1,9521
10	0,9	0,1	2,9265	0,3082	1,8857
11	1,0	0	3,1447	0,0000	1,8237

Таблица 1. Расчёты навесок для методов химической и механической гомогенизации.

4.3 Метод соосаждения.

Смеси квасцов и гидрокарбоната натрия перетирали и высыпали с кипящую дистиллированную воду.



При этом наблюдали выпадение хлопьевидного осадка сине-зеленого цвета. Далее оставляли смесь отстаиваться и охлаждаться и измеряли значение рН. Затем аккуратно сливали раствор без осадка и приливали горячую дистиллированную воду, из которой потом отбирали пробу на проверку наличия ионов SO_4^{4-} (приливали к пробе раствор $BaCl_2$). Осадок промывали до тех пор, пока проба ни сульфат-ионы не стала отрицательной. Далее осадок отфильтровывали на бумажном фильтре и оставляли сушиться на воздухе. Высушенный осадок помещали в фарфоровый тигель и прокаливали на горелке до окончания выделения газов.

4.4 Метод механической гомогенизации.

Рассчитанные смеси квасцов перетирали в ступке. Далее их помещали в фарфоровые тигли и прокаливали на газовой горелке до прекращения выделения газов. В процессе прокаливания наблюдалось осветление смеси. Полученные «зефирки» снова перетирались и прокаливались на высокотемпературной горелке. При этом снова наблюдали выделение газов.

Далее, все образцы отдавали на отжиг при $1200^{\circ}C$, после чего их отдавали на РФА.

5. Обсуждение результатов.

В результате было получено 22 образца - по 11 образцов каждым способом, с мольным содержанием оксида хрома от 0 до 100% (с шагом 10%). Выход в случае обоих процессов был равен примерно 85-90%, что соответствует данным, полученным из литературы. Все образцы были отданы на рентгенофазовый анализ, результаты которого обрабатывали в программах WinXPow и Jana2006.

В полученных образцах исследовали зависимость изменения цвета, параметров решетки и фазового состава от процентного содержания оксида хрома.

1)Изменение цвета.

Цвет образцов связан с образованием твердых растворов. Цвета образцов с соответствующими концентрациями, полученных разными способами, совпадали. Образцы с содержанием хрома в пределах 10-20% имеют розовый цвет разной насыщенности (в зависимости от концентрации хрома). При концентрациях хрома от 30 до 50% наблюдается влияние зеленого цвета – образцы приобретают сероватый оттенок. Образцы с содержанием хрома, большим, чем 50% уже имеют зеленый цвет, опять-таки разной насыщенности, которая зависит от концентрации хрома. Цвета образцов представлены на рисунке 3.

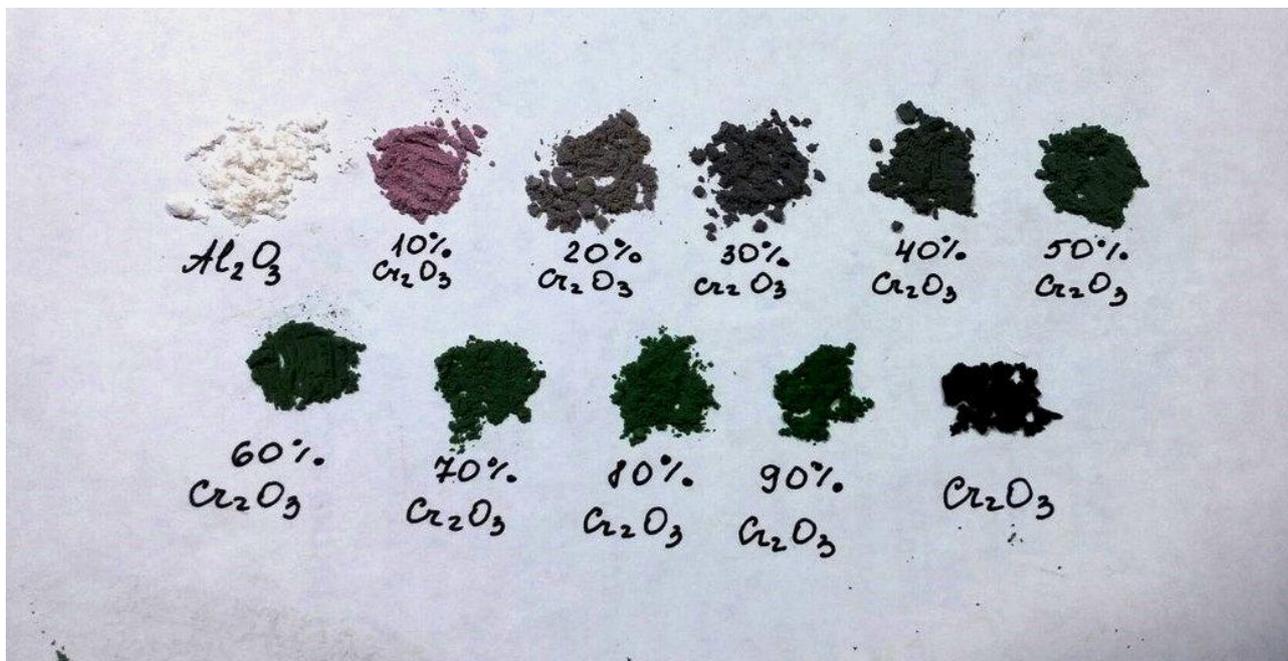


Рисунок 3. Зависимость цвета образцов от процентного содержания хрома.

2) Фазовый состав.

Наличие второй фазы можно определять по «лишним» пикам в рентгенограмме. Эти пики появляются в тех местах, в которых в карточке чистого вещества ничего нет. В случае одной фазы наблюдается лишь равномерное смещение пиков в одну сторону. Это связано с изменением межплоскостного расстояния кристаллической решетке, возникающего в результате замещения одних атомов другими. Согласно уравнению Брэгга-Вульфа $2d \cdot \sin\Theta = k \cdot \lambda$, где d - межплоскостное расстояние, а Θ - угол скольжения. Так как радиус хрома больше радиуса алюминия, то при увеличении степени замещения алюминия хромом, межплоскостное расстояние будет увеличиваться, а угол будет уменьшаться. Как следствие, будет наблюдаться смещение пиков в сторону меньших углов (что видно на рисунках 4 и 5).

Мольное содержание Cr₂O₃

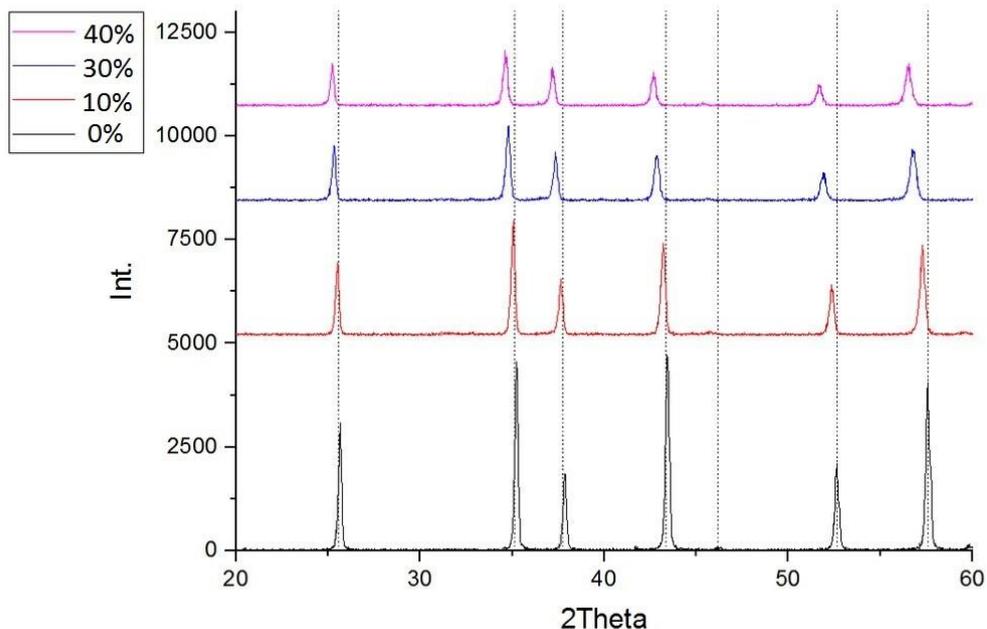


Рисунок 4. Сравнение сдвига пиков для различных образцов относительно чистого Al₂O₃

Мольное содержание Cr₂O₃

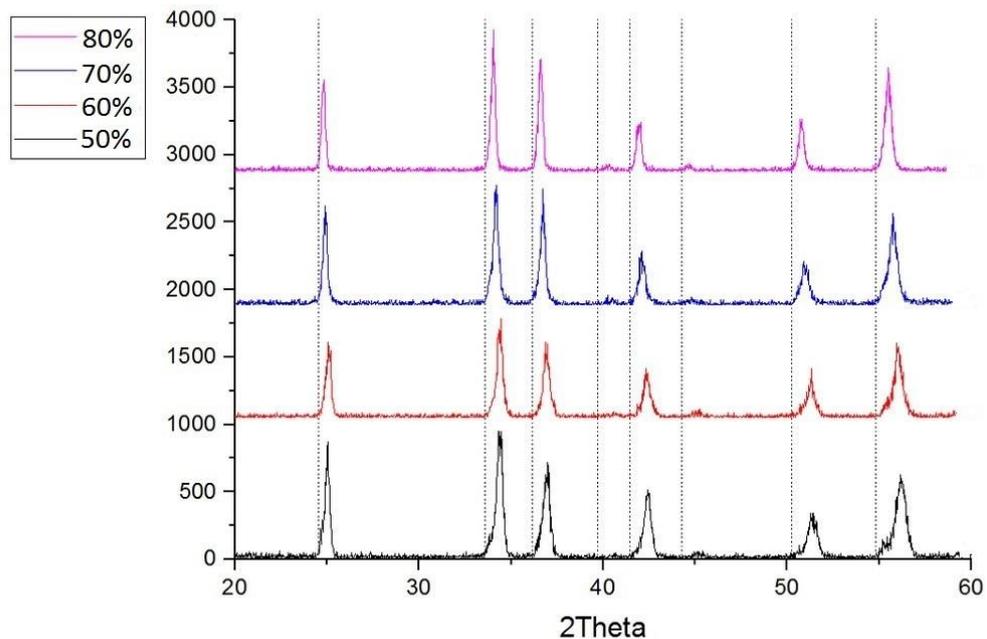


Рисунок 5. Сравнение сдвига пиков для различных образцов относительно чистого Cr₂O₃

Все полученные образцы однофазны (за исключением образцов, которые отжигали вместе с взорвавшимися соседними тиглями - в них наблюдались примеси олова, цинка). Это подтверждает литературные данные о

неограниченной растворимости оксида хрома в оксиде алюминия. Рентгенограммы некоторых образцов представлены в приложениях.

3) Параметры кристаллической решетки.

Увеличение параметров решетки при увеличении степени замещения связано с тем, что радиус хрома больше радиуса алюминия. Мы построили график зависимости параметров решетки от степени замещения.

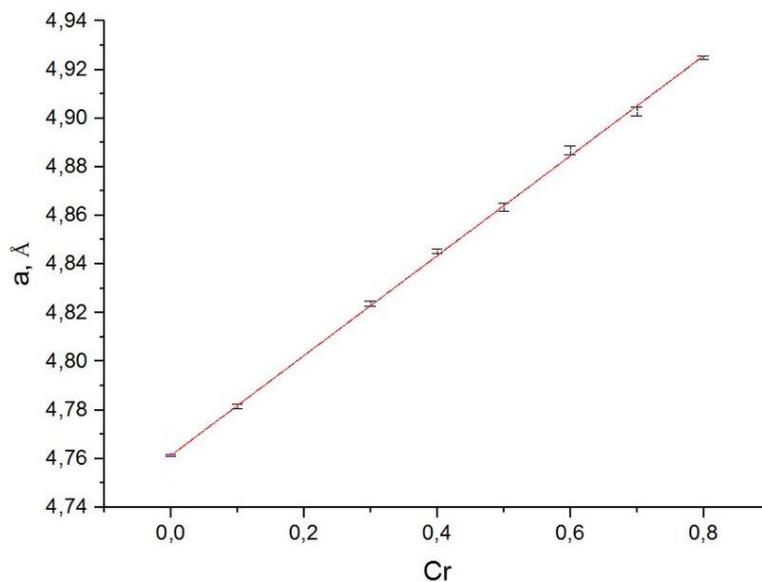


Рисунок 6. Зависимость параметра a от степени замещения

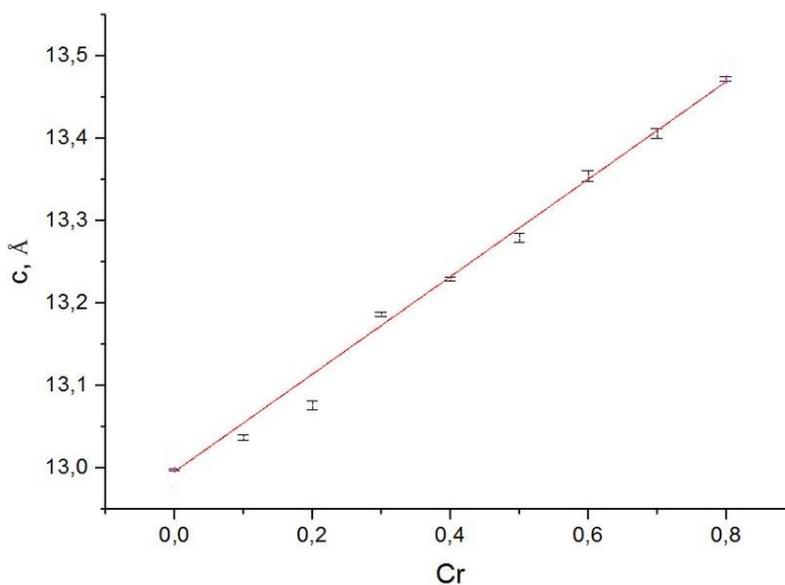


Рисунок 7. Зависимость параметра c от степени замещения

Полученная зависимость имеет линейный характер, что подтверждает закону Вегарда. Также данная зависимость соответствует литературным данным о неограниченной растворимости оксида хрома в оксиде алюминия [2].

Сравнение метода соосаждения и механической гомогенизации.

Образцы, полученные путем соосаждения, отличались от образцов, полученных методом механической гомогенизации только по интенсивности пиков. Пики в образцах, полученных гидрокарбонатным методом, имели меньшую интенсивность. Возможно, это связано с тем, что в случае соосаждения вещество хуже закристаллизовалось, и часть его осталась в аморфной форме.

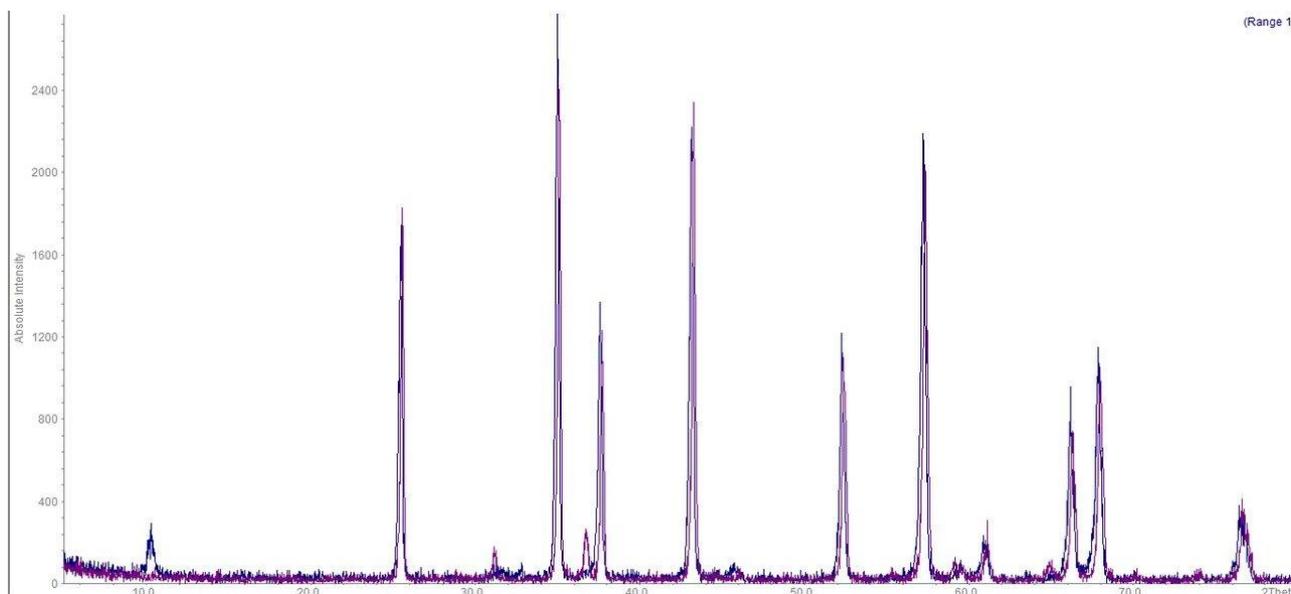


Рисунок 8. Сравнение данных РФА для образцов, полученных разными способами (10% Cr_2O_3). Синий-механическая гомогенизация, фиолетовый-соосаждение.

6. Выводы

В ходе работы были сделаны следующие выводы:

- Оба метода синтеза позволяют получить при последующем спекании твердые растворы
- Все образцы имеют в своем составе только одну фазу-твердый раствор. Этим подтверждается неограниченная растворимость одного оксида в другом
- Наблюдается градиент цвета при увеличении степени замещения хромом в образце
- Закон Вегарда выполняется

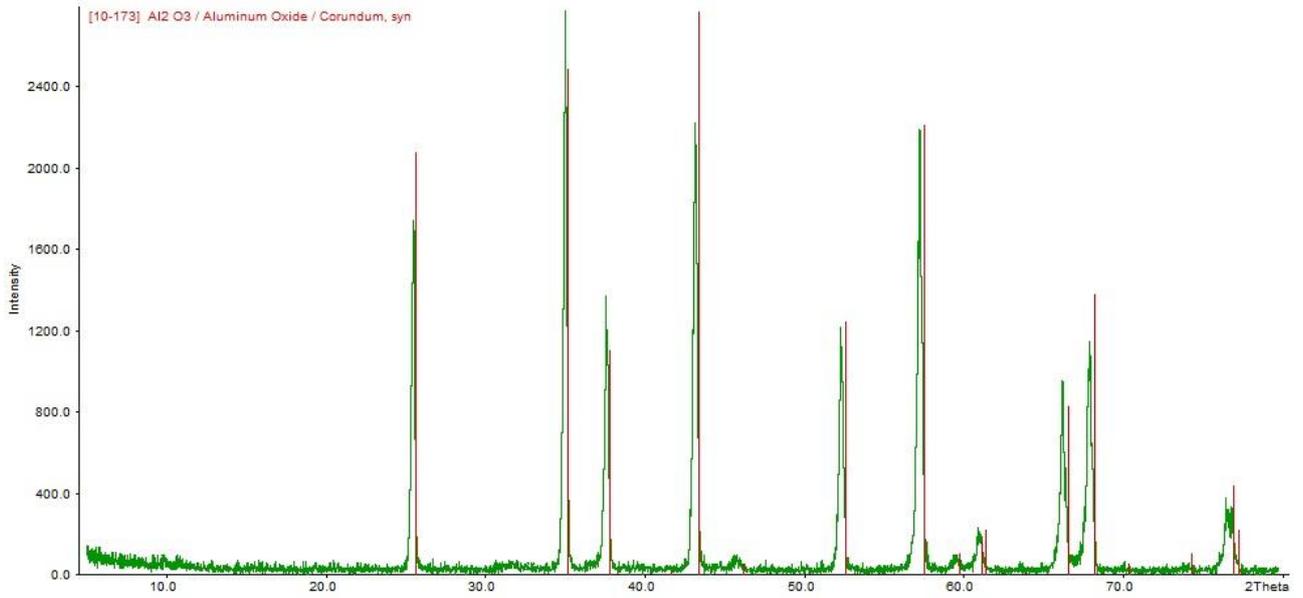
7. Список литературы

1. А. Вест. Химия твердого тела (под редакцией Ю. Д. Третьякова), Москва, 1988
2. Ristić M., Popović S., Musić S. Structural properties of the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Cr}_2\text{O}_3$ //Materials Letters. – 1993. – Т. 16. – №. 6. – С. 309-312.
3. Ю.Д. Третьяков. "Неорганическая химия" / Ю. Д. Третьяков. - Москва: Химия, 2001.
4. "Справочник химика (2-е издание)", т. 3. / ред. Б. П. Никольский. - Москва: Мир, 1965.
5. Besmann T. M., Kulkarni N. S., Spear K. E. 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 //Journal of the American Ceramic Society. – 2006. – Т. 89. – №. 2. – С. 638-644.
6. Отчёты студентов первого курса ФНМ прошлых лет.

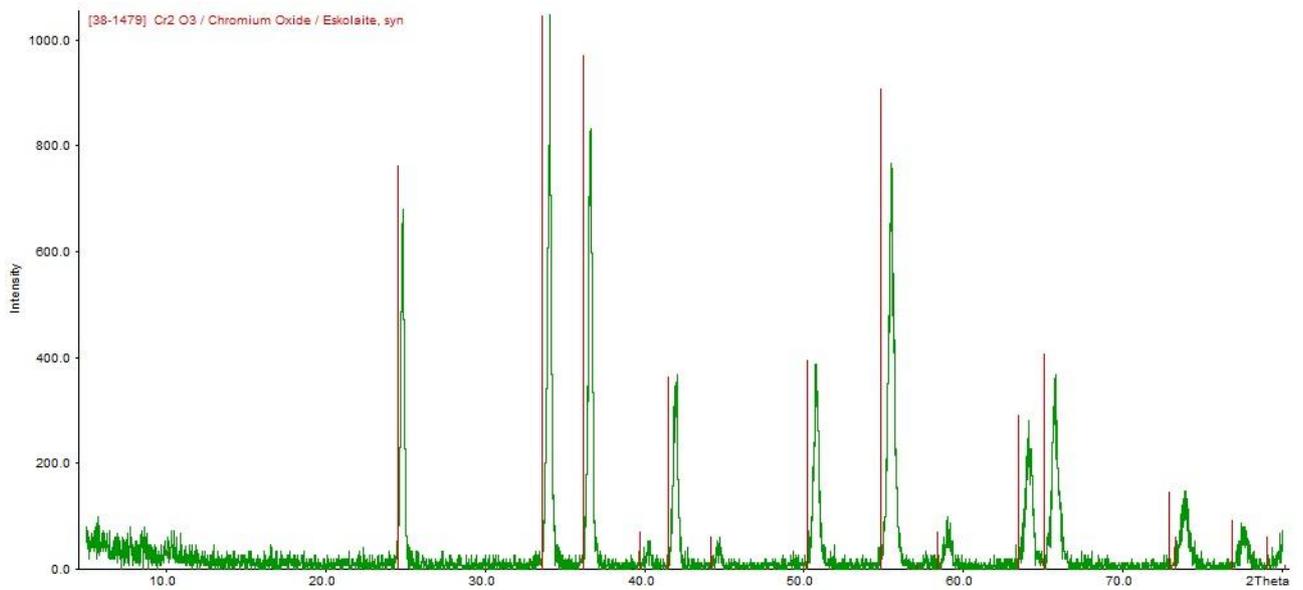
8. Благодарности

Авторы работы выражают благодарность Александру Ивановичу Жирову, Анастасии Вадимовне Григорьевой, Олегу Александровичу Брылёву и Михаилу Александровичу Зыкину за помощь в выполнении задач практикума, а также Галине Давыдовне.

9. Приложения



Образец с 10% содержанием Cr₂O₃, 1200 °C



Образец с 80% содержанием Cr₂O₃, 1200 °C