

В.В. Букатюк, Т.Р. Татарчук

Тверді розчини в системі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ (огляд)

*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника,
вул. Шевченка, 57, м. Івано-Франківськ, 76025, Україна*

У роботі приведений літературний огляд з питань кристалохемії оксидів алюмінію і хрому, зокрема Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Розглянуто хемічні властивості та застосування відповідних оксидів і кристалічні модифікації. Наведено основні способи синтезу рубіну (методи Вернейля, Чохральського, вирощування рубіну з розплаву, хемічні способи).

Ключові слова: кристалічна структура, кристалічна ґратка, алюміній (III) оксид, хром (III) оксид, модифікація, корунд, рубін, спікання, вирощування, буля.

V.V. Bukatyuk, T.R. Tatarchuk

Solid Solutions in $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ System (Review)

*Vasyl Stefanyk' Precarpathian National University,
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76025, Ukraine*

The work contains review of sources about problems of crystal structure and chemistry of aluminum and chromium oxides, including Al_2O_3 , Cr_2O_3 . Chemical properties and application of noted oxides and crystal modifications are shown. The main methods of ruby synthesis (Verneil method, Chokhralsky method, growing from melt, chemical ones) are presented.

Key words: crystal structure, crystal lattice, aluminum oxide (III), chromium oxide (III), modification, corundum, ruby, sintering, growing, boule.

Стаття постуила до редакції 15.03.2010; прийнята до друку 07.04.2010.

Вступ

Тверді розчини – це однорідні кристалічні або аморфні фази, що складаються з двох і більше компонентів, які зберігають свою гомогенність при зміні співвідношення останніх. Твердий розчин при зміні свого складу, у межах так званої ділянки гомогенності, зберігає свою початкову кристалічну структуру та однорідність.

Означення твердих розчинів як однорідних систем твердих речовин, співвідношення між якими може змінюватись без втрати гомогенності, було вперше введене у науковий обіг Я. Вант-Гофом у 1890 році.

Залежно від кристалічної будови розрізняють: тверді розчини заміщення і тверді розчини вкорінення. Система $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ належить до

твердих розчинів заміщення і являє собою червоні кристали рубіну, які є цінним матеріалом не тільки в ювелірному ремеслі, але і в науковій сфері.

Дана система твердого тіла має властивості підсилювати інтенсивність світла, яке проходить через нього, в результаті чого рубіни використовують як матеріали для виготовлення лазерів. На сьогодні отримання монокристалічних рубінів достатньо вивчене. Але з появою оптоволоконного зв'язку, де в якості прохідних підсилювачів використовують порошок рубіну, введений в органічну полімерну матрицю, з'явилась проблема отримання високодисперсних порошоків рубіну, які характеризуються високою оптичною чистотою і однорідністю.

I. Хемічна природа та кристалічна структура сполук у системі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$

1.1. Кристалічна структура Al_2O_3 . Достатньо вивченими модифікаціями алюмінію (III) оксиду є $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Найбільш стійкою при нормальних фізичних умовах ($T^0=273,15\text{ K}$; $p^0=0,101325\text{ Мпа}$) є α -модифікація Al_2O_3 . Саме їй ми приділимо найбільшу увагу, оскільки дана модифікація є основною сировиною для синтезу рубіну [1].

α -модифікація Al_2O_3 утворюється під час нагрівання $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ приблизно за 1273 K . $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ являє собою корунд, який містить 90% оксиду. Це прозорі або із жовтим відтінком кристали, густина яких дорівнює 4100 кг/м^3 , а твердість за шкалою Мооса – 9. Для корунду властивий білий колір ризки і скляний блиск. Кристалам притаманна тригональна сингонія (рис. 1). Тригональна сингонія визначається трьома базовими векторами однакової довжини, з рівними, але не прямими, кутами між векторами [2].

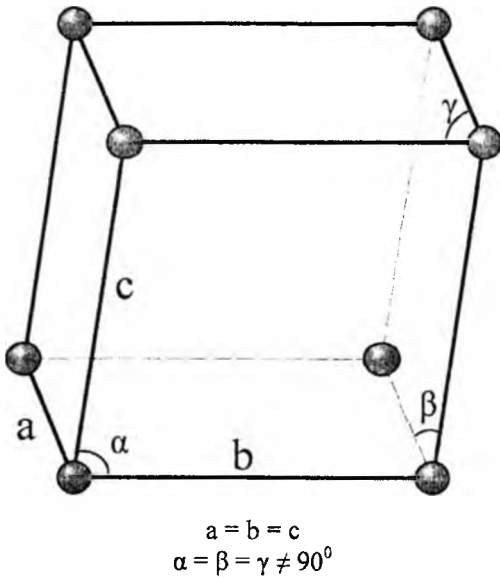
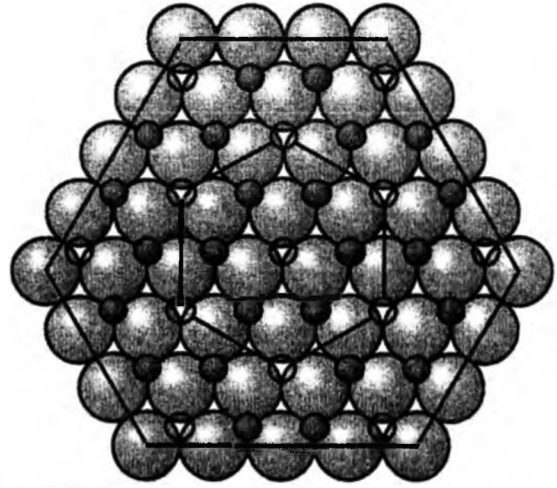


Рис. 1. Тригональна сингонія кристала $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

У структурі корунду атоми Оксигену утворюють шари, які ідуть один за одним, як у щільній гексагональній упаковці АВАВА... (рис. 2).

Групи з трьох йонів оксигену утворюють загальну площину із двох суміжних октаєдрів, кожний із яких зв'язаний з однією і тією ж парою йонів алюмінію. Пари «заселених» октаєдрів чергуються з одним «незаселеним», що приводить до утворення гвинтових осей, що характеризує корундовий тип упаковки вздовж вісі. Розміщення структурних одиниць вздовж вісі повторюється через шість шарів йонів Оксигену із шістьма проміжними шарами йонів Алюмінію (рис. 3) [2].



- – йони алюмінію
- – йони Оксигену в площині рисунку
- – йони Оксигену під площиною рисунку

Рис. 2. Щільна гексагональна упаковка корунду.

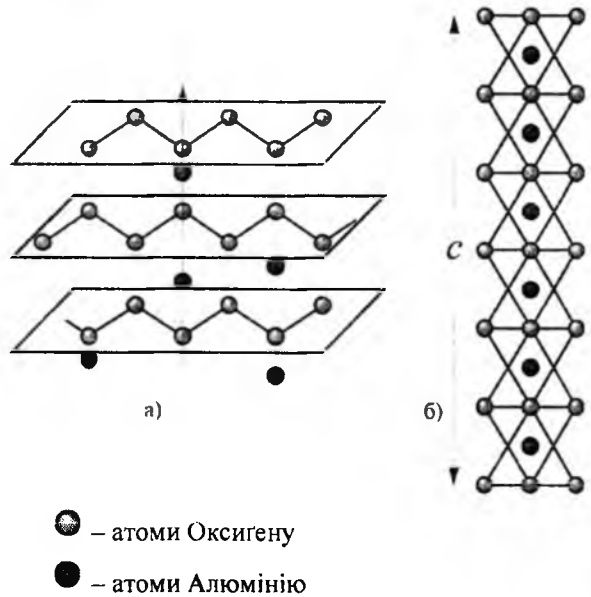


Рис. 3. Чергування шарів атомів Оксигену і Алюмінію вздовж вісі симетрії (а) і схема розташування шарів (б) в структурі корунду (с – висота елементарної ґратки).

Між кожними двома шарами із атомів Оксигену знаходяться шари з атомів Алюмінію (С) (рис. 4). Якщо б усі вакансії в шарі С були зайняті, то співвідношення атомів Алюмінію і Оксигену складало б 1:1. Але третя частина вакансій в шарі С вакантна, так що атоми Алюмінію кожного шару утворюють гексагональні кільця з центрами в місцях вакансій. В кожних трьох послідовних алюмінієвих шарах ці вакансії по чергово займають три можливі позиції (на рис. 4 показані хрестиками).

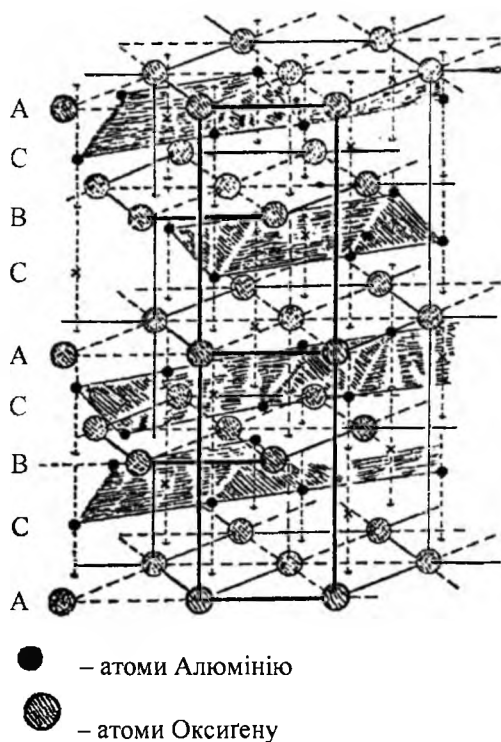


Рис. 4. Кристалічна структура α - Al_2O_3 .

Така структура з плоскими шарами Алюмінію привела б, для атомів Оксигену, до призматичної координації, в якій дві вершини координаційного поліедра були б вакантні. Щоб хоча б приблизно досягнути тетраедричної координації для атомів Оксигену, атоми Алюмінію зміщуються із своїх ідеальних позицій у напрямку до шару С (рис. 5) так, що гексагональні кільця стають гофрованими. У результаті, в координаційному поліедрі Оксигену дві відстані $\text{Al} - \text{O}$ коротші, а дві відстані видовжені і кожний атом Алюмінію виходить дещо ближче до трьох атомів Оксигену одного оксигенового шару, ніж до трьох атомів Оксигену іншого такого ж шару, при співвідношенні відстаней $r_1/r_2=1,06$ [3].

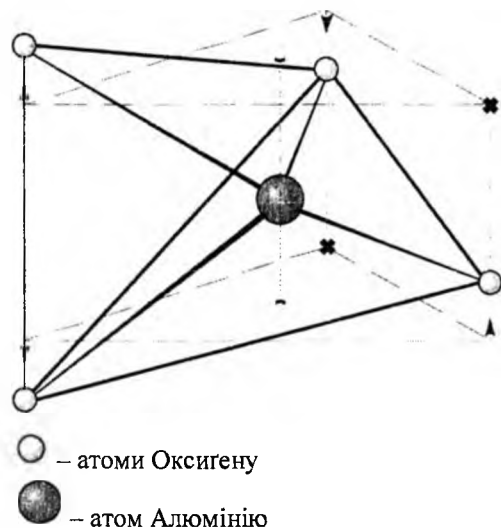


Рис. 5. Виникнення викривленого тетраедру в структурі корунду.

γ -модифікація Al_2O_3 зустрічається в складних сполуках типу шпінелей. Кристали мають тетрагональну кристалічну ґратку (рис. 6), їхня густина 3500 kg/m^3 . γ - Al_2O_3 кристали є гігроскопічними і розчинними в кислотах. Дана модифікація оксиду в своєму складі вміщує 1-2% води.

β -модифікація Al_2O_3 являє собою прозорі гексагональні кристали (рис. 7), які є нестійкими. За [1] дана модифікація уявляє собою змішаний оксид алюмінію і натрію.

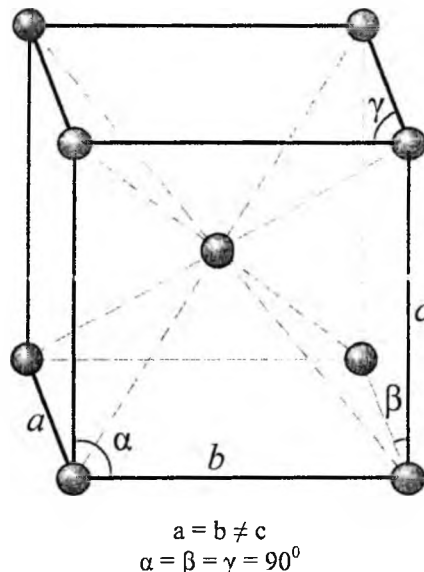


Рис. 6. Тетрагональна сингонія γ - Al_2O_3 .

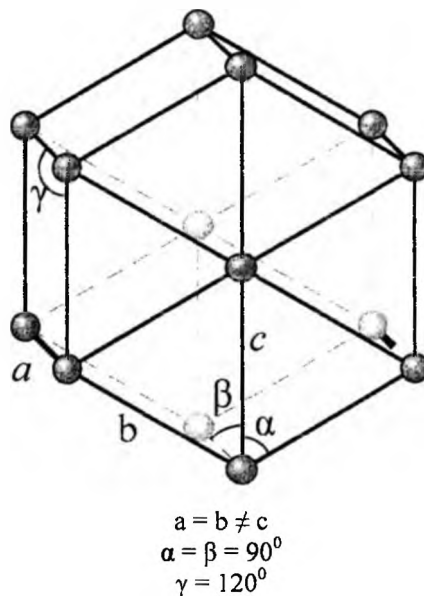
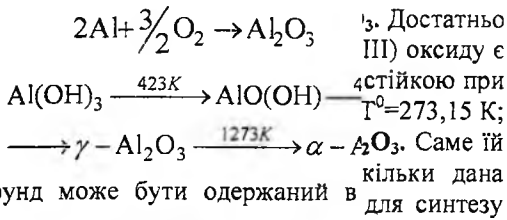


Рис. 7. Гексагональна сингонія β - Al_2O_3 .

1.2. Хемічні властивості та застосування алюмінію (III) оксиду. Під час стоплення високодисперсного порошку Al_2O_3 за температури приблизно 2323 K утворюється кристалічна α -модифікація Al_2O_3 (штучний корунд), яка під час спікання з різними оксидами металів утворює дорогі синтетичні каміння.

У лабораторних умовах алюмінію можна одержати спалюванням алюмінію в кисні або прок алюміній (III) гідроксиду [1]:



термічного розкладу ромбічної модифікації $\text{AlO}(\text{OH})$ – діаспору, який складається з 85% Al_2O_3 і 15% H_2O і часто може мати домішки оксидів феруму, хрому, магнію і галію. А також може бути одержаний при поліморфному переході метастабільних форм Al_2O_3 (γ, η), які утворюються при розкладі кристалічних модифікацій $\text{Al}(\text{OH})_3$ – гібситу і бейриту, а також $\text{AlO}(\text{OH})$ – беміту. Дані процеси представлені на рис. 8 [1]:

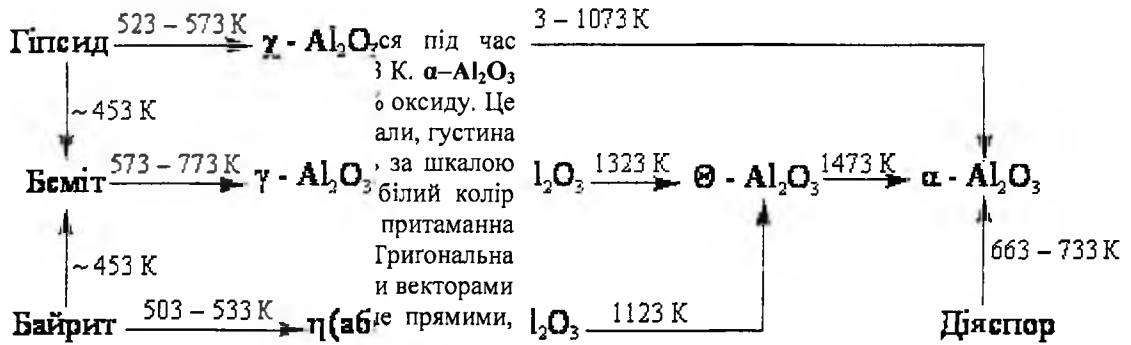
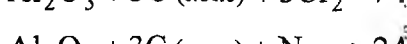
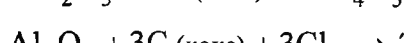
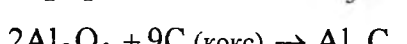
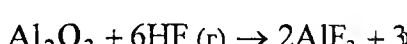
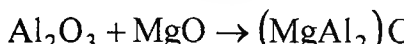
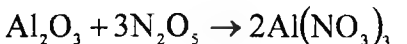
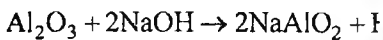
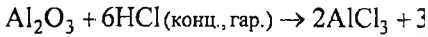


Рис. 8. Перебіг поліморфних модифікацій Al_2O_3 .

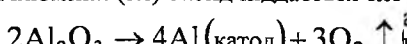
Алюміній (III) оксид характеризує параметрами:

$M_r = 101,96$; $d = 3,97$; $T_{\text{топ}} = 2326\text{ K}$; $T_{\text{кв}} = 2326\text{ K}$

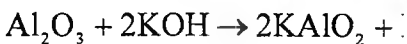
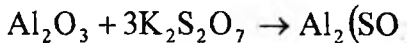
Al_2O_3 в прокаленому вигляді пасивний, не реагує з водою, розкислотами та лугами. Даний оксид амфотерні властивості, тобто концентрованими кислотами, лу концентрованому розчині при спіканні



Алюміній (III) оксид піддається елементарним реакціям:

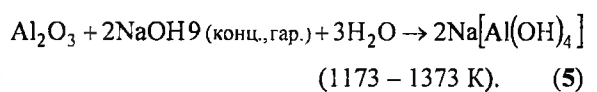


Оксид при стоплені з лугами чи кислотами утворюється розчинну форму [6]:

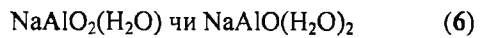


поліморфних модифікацій Al_2O_3 .

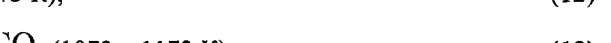
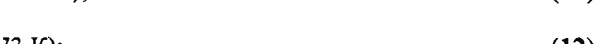
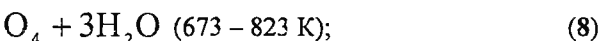
У присутності води взаємодія відбувається інакше:



Це пояснюється тим, що у воді натрій алюмінат (NaAlO_2) може приєднати одну чи дві молекули води [5]:



Алюміній (III) оксид в широких межах температур може взаємодіяти з різними класами сполук:



Алюміній (III) оксид піддається елементарним реакціям, приводить до утворення $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ [4]:



Оксид при стоплені з лугами чи кислотами утворюється розчинну форму [6]:



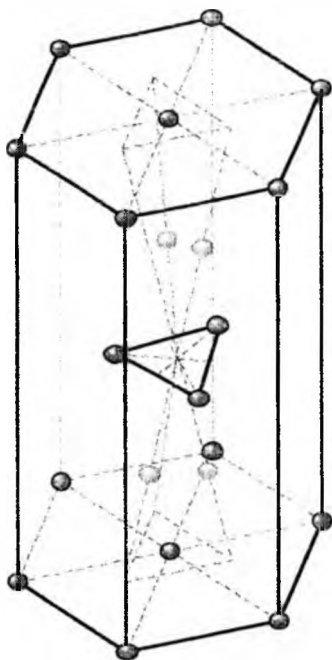
Хемічна активність синтетичного алюмінію (III) оксиду сильно зменшується із збільшенням температури його одержання. Природний і синтетичний (утворений більш, ніж за температури 1473 К) корунд на повітрі при нормальних фізичних умовах хемічно інертний і негігроскопічний [5].

Синтетичний $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ – проміжний продукт у виробництві алюмінію (основна галузь його використання). Його використовують також при одержанні керамічних різців, електротехнічної кераміки. Монокристали є лазерним матеріалом, опорним камінням годинникових механізмів і ювелірними прикрасами. Природний корунд є абразивним матеріалом, з якого виготовляють корундові кружала та ножаки [6].

Алюмогель, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ і його суміш з $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ використовують як адсорбент для сушіння газів (наприклад H_2 , Ar , C_2H_2) і рідин (ароматичних вуглеводів), в хроматографії – як каталізатор (при дегідратації спиртів, ізомеризації олефінів, розкладі H_2S), а також як носії каталізаторів (наприклад, Co-MoO_3 , Pd , Pt). $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ використовують в якості метало-провідного твердого електроліту [4].

Всі інші кристалічні форми використовуються в якості інертних наповнювачів у фізичних дослідах і хемічній промисловості [1].

1.3. Кристалічна структура Cr_2O_3 . Для синтезу рубіну використовується також $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$. Як і $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, хром (III) оксид кристалізується в структурі корунду (рис. 9), в якій атоми Оксигену утворюють майже не спотворену гексагональну щільну упаковку. Йони Cr^{3+} займають 2/3 октаедричних пустот.



- – атоми Хрому
- – атоми Оксигену

Рис. 9. Кристалічна структура $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Не дивлячись на просту формулу, структура цієї сполуки досить складна, тому що в ній існує зв'язок не тільки по вершинах або ребрах, але і по гранях (рис. 10). Внаслідок існування спільних граней у пар октаедрів спостерігається два види відстаней: 0,197 і 0,201 нм.

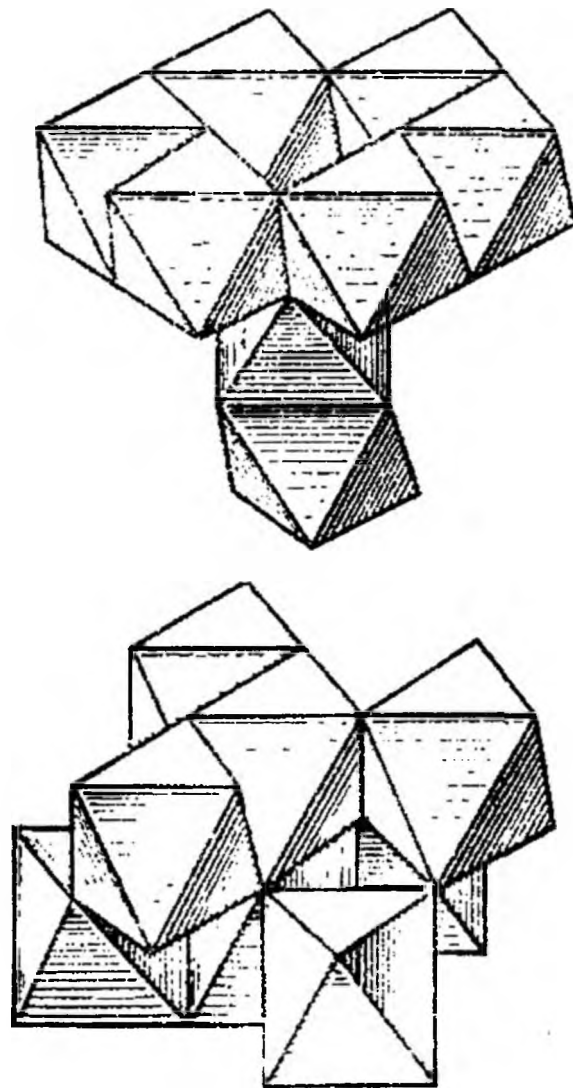


Рис. 10. Кристалічна структура $\alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$.

Рубін – кристал корунду, в якому частина іонів алюмінію ізоморфно заміщена тривалентними йонами хрому. Вміст Cr_2O_3 від 0,05 до 0,5 % надає рубіну від світло-рожевого до темно-червоного кольору, а при подальшому збільшенні концентрації хрому (вище 8%) колір кристалу стає зеленим, що зумовлено утворенням зв'язків між атомами Хрому (чистий Cr_2O_3 зеленого забарвлення). Радіус іонів хрому (0,065 нм) більший за радіус іонів алюмінію (0,057 нм), тому при ізоморфному заміщенні йонів Al^{3+} на Cr^{3+} параметри ґратки зростають. Незважаючи на те, що кожний атом Хрому оточений шістьма атомами Оксигену, які знаходяться в октаедричній координації, він розміщений не в центрі октаедру йонів оксигену, а

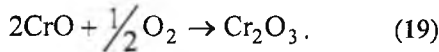
дещо зміщений вздовж осі С. У зв'язку з цим в структурі виникає напруженість, яка зростає у міру збільшення концентрації хрому [2].

1.4. Хемічні властивості та застосування хром (III) оксиду. Хром (III) оксид Cr_2O_3 є амфотерним оксидом, це дуже тугоплавкий порошок зеленого кольору. Температура топлення 2708 К, температура кипіння 4273 К, густина 5210 кг/м³. Його одержують:

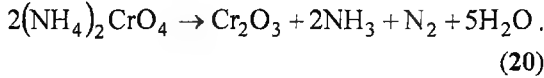
1. Прямою взаємодією елементів за підвищеної температури:



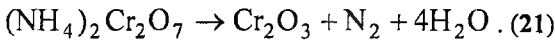
2. Нагріванням хром (II) оксиду на повітрі:



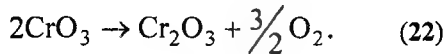
3. Прокалюванням амоній хромату:



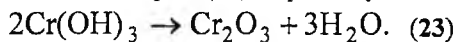
4. Прокалюванням амоній біхромату:



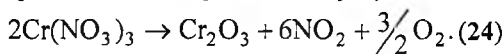
5. Прокалюванням хром (VI) оксиду:



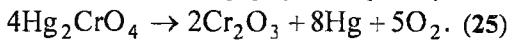
6. Прокалюванням хром (III) гідроксиду:



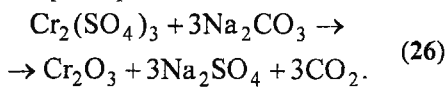
7. Прокалюванням хром (III) нітрату:



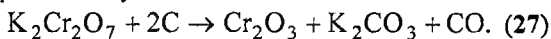
8. Прокалюванням гідраргіум (I) хромату:



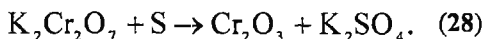
9. Прокалюванням суміші хром (III) сульфату з безводним натрій карбонатом:



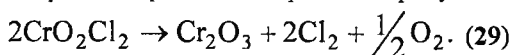
10. Прокалюванням суміші калій біхромату з дерев'яним вугіллям:



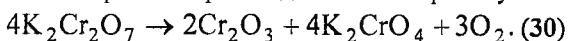
11. Прокалюванням суміші калій біхромату з сіркою:



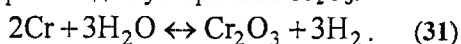
12. Термічним розкладом хроміл хлориду:



13. Термічним розкладом калій біхромату:



За високих температур розкалений хром реагує з парами води з утворенням Cr_2O_3 :



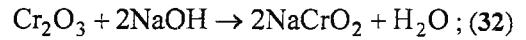
Після виділення води при прокалюванні $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $\text{Cr}(\text{OH})_3$ відбувається стрімке підвищення температури, в результаті чого Cr_2O_3 сильно нагрівається за рахунок теплоти кристалізації, що виділяється.

Кристали Cr_2O_3 антиферомагнітні нижче 306 К і парамагнітні вище 328 К [6].

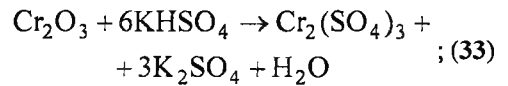
Хром (III) оксид розчиняється в рідкому SO_2 і погано розчиняється у воді, розведених кислотах і розчинах лугів.

Можна одержати сполуки хрому (III) чи хрому (VI), які розчинні у воді під час топлення Cr_2O_3 з:

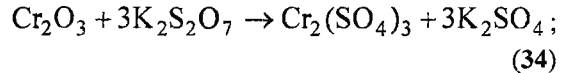
1) лугами:



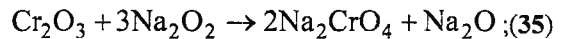
2) KHSO_4 (калій гідрогенсульфат):



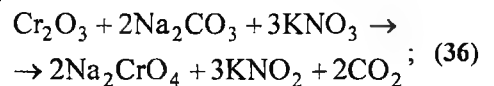
3) $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$ (калій піросульфат):



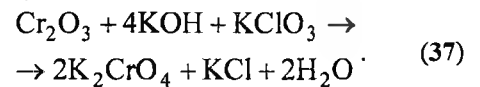
4) Na_2O_2 (натрій пероксид):



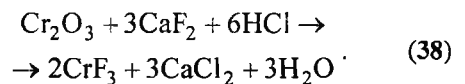
5) сумішшю Na_2CO_3 з KNO_3 (натрій карбонат, калій нітрат):



6) сумішшю KOH з KClO_3 (калій гідроксид, калій хлорат):

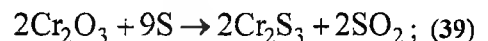


Під час сильного нагрівання в середовищі парів хлоридної кислоти Cr_2O_3 взаємодіє з кальцій фторидом:

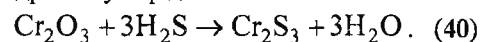


За температури вище 973 К хром (III) оксид взаємодіє з:

1) сіркою:



2) дигідрогенсульфідом:



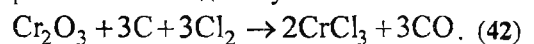
При сплавленні Cr_2O_3 з оксидами двовалентних металів утворюються кольорові сполуки зі структурою шпінелі $\text{Me}^{\text{II}}[\text{Cr}_2\text{O}_4]$.

За високих температур Cr_2O_3 відновлюється алюмінієм, кремнієм, кальцієм, магнієм, натрієм, калієм, вуглецем, воднем, гексаном, циклогексаном і бенzenом до металічного хрому.

Хром (III) оксид перетворюється в безводний хром (III) хлорид при сильному нагріванні з тетрахлорметаном (CCl_4):

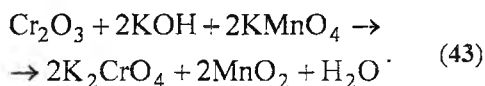


При пропусканні електричного струму, хлору над нагрітим до білого забарвлення Cr_2O_3 спостерігається взаємодія з вугіллям:

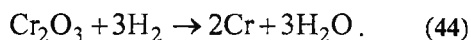


При нагріванні хром (III) оксиду в середовищі гідрогенсульфіду (H_2S) і карбондисульфїду (CS_2) утворюється хром (III) сульфід (Cr_2S_3).

У лужному середовищі Cr_2O_3 взаємодіє з калій перманганатом (KMnO_4):



За температури 1773 К Cr_2O_3 може відновлюватись до металічного хрому:



Моногідрат хром (III) оксиду ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) при нагріванні до 703 К перетворюється в Cr_2O_3 . Дигідрат хром (III) оксиду ($\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) стійкий на повітрі і не взаємодіє з хлоридною і нітратною кислотами і лугами. Тригідрат хром (III) оксиду володіє амфотерними властивостями, погано розчинний у воді.

Крім кристалічної модифікації хром (III) оксиду відома і аморфна модифікація у вигляді порошку, який розчиняється в кислотах і лугах з утворенням солей.

Хром (III) оксид використовують в якості зеленого пігменту в малярстві та для зафарбовування порцеляни і скла. Кристалічний порошок Cr_2O_3 використовується в якості абразиву для полірування металів. Хром (III) оксид, утворюючи тверді розчини з ферум (III) оксидом, служить для одержання штучних рубінів. Даний оксид використовують як каталізатор процесів окисації амоніаку на повітрі, синтезу амоніаку із первнів, одержання альдегідів окисненням вуглеводнів і спиртів, утворення сульфур (VI) оксиду із сульфур (IV) оксиду і кисню, розкладання метилового альдегіду (HCOOH), метилового спирту, гідрогенізації і дегідрогенізації вуглеводнів.

Оксид хрому (III) дозволив тракторобудівникам значно скоротити терміни обкатування двигунів – хром (III) входить до складу паливної присадки. Заміна у робочому шарі магнітофонної плівки оксиду феруму на частки оксиду хрому (III) дозволила різко підвищити якість звучання, плівка стала надійнішою в роботі [7].

II. Технології синтезу рубіну

У 1892 році Вернейлем був отриманий позитивний результат із синтезу кристалів корунду з абсолютно чистого алюміній (III) оксиду. Повною мірою, свої дослідження, йому вдалося завершити в 1902 році. Завдяки простоті і доступності методу Вернейля, стало можливим організувати промислове виробництво кристалів, спочатку у Франції, а декілька пізніше і в інших технічно розвинутих країнах світу.

На сьогодні, з метою отримання кристалів рубіну, в основному використовують такі методи: Вернейля; вирощування рубіну з розтопу; Чохральського; хемічним способом.

Такі кількості доступних методів отримання синтетичного рубіну і деяких інших забарвлених видів корунду дають можливості отримувати необхідні кристали, що безумовно мають відмінності один від одного, і безпосередньо від каменів тих, що існують в природі, власне як за структурно-морфологічними відмінностями, так і за іншими фізичними властивостями.

Процес отримання кристалів корунду, що мають забарвлення в інші яскраві кольори, насправді є складним процесом, оскільки присутні в них хромофорні домішки, здатні ізоморфно заміщати алюміній в певній структурі корунду: Fe^{3+} , Mn^{3+} , Ti^{3+} , V^{3+} і входить в нього всього лише в сотих або навіть тисячних долях.

2.1. Метод Вернейля. Найвдаліший і прийнятий зараз метод Вернейля був відкритий ще в 1891 році. Коротко його суть полягає в тому, що хемічно чистий алюміній (III) оксид у вигляді дрібного порошку з необхідними добавками різних хромофорів обробляють полум'ям гримучого газу $\text{H}_2 + \text{O}_2$. Температура полум'я вища 2273 К. Корунд розтоплюється і краплями падає на дно печі, в яке вставлений «запал» – маленький, заздалегідь вирощений кристал корунду. Поступово, крапля за краплею, зростає продовжуваної циліндрик на ніжці у вигляді булі (рис. 11).

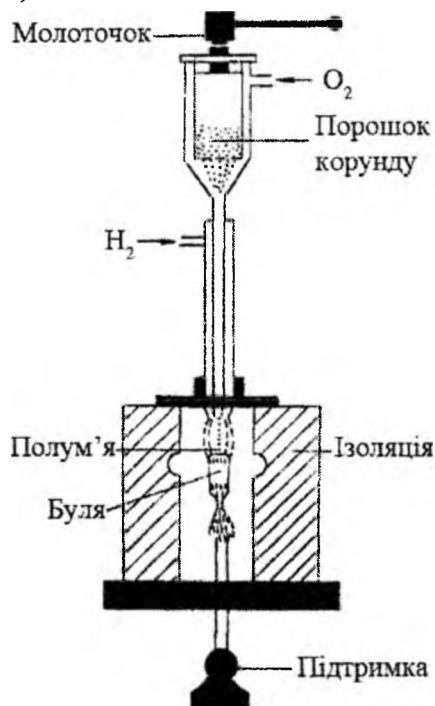


Рис. 11. Схема, яка демонструє принцип роботи печі для вирощування кристалів корунду.

Такі булі (вони схожі на пляшку, що стоїть на шийці) вирощують різного забарвлення Хром – рубіни.

Основна недосконалість цього методу вирощування кристалів полягає в наявності ступінчастого градієнту температур між гарячою частиною полум'я, де розташовується розтоплена

вершина булі, і холоднішою нижньою частиною. Різка зміна температури уздовж осі булі створює сильну напругу в кристалі, під час витягування з печі булі часто розтріскуються вздовж вісі з утворенням двох напівциліндричних фрагментів. Температурний градієнт може бути зменшений введенням в піч додаткових нагрівачів. Для цієї мети можна використовувати електричний нагрівач, вмонтований уздовж осі в нижній частині полум'я, або чотири маленькі киснево-водневі пальники, розташовані під прямим кутом. Проте кристали, вирощені з такими застереженнями, залишаються більш напруженими, ніж отримані іншими методами.

Криволінійна зональність і присутність газових бульбашок, які спостерігав ще Вернейль в своїх перших булях, і зараз часто зустрічаються в кристалах, що дає можливість гемологам відрізнити природні камені від штучно вирощених топленьям в полум'ї.

2.2. Вирощування рубіну з розтопу.

Оскільки виявити рубіни, що вирощені при топленні в полум'ї, досить просто, робилися спроби отримати матеріал, більше відповідний природньому, для чого застосовувалися різні методи. Рубіни, найбільш близькі до природних, виходили тими методами, в яких використовувалися топленья розтопу.

Хоча рубіни, вирощені з розчину в розтопі, були відомі ще в XIX столітті, цікавість до них виникла тільки тоді, коли в дослідницьких лабораторіях почали вивчати застосування високоякісних кристалів рубінів в лазерах. Ці методи досліджень мали розв'язок з кінця 50-х років минулого століття. З цією метою С. Уайтом з розчину-розтопу вирощувалися кристали пластинчастого габітусу. Габітус кристалів – це зовнішній вид кристалів, який визначається переважаючим розвитком граней тих чи інших простих форм (ромбодричний, призматичний, дипірамідальний, кубічний).

Уайт використовував як розчинник плюмбум фторид і суміш цієї солі з оксидом плюмбу або оксидом бору. Кристали вирощувалися при охолодженні розчину від 1573 до 1173 K із швидкістю 2 K за годину. У 1965 році з використанням модифікованої методики в лабораторії «Херст» були отримані кристали рубіну розміром 4x4x1,2 см. Кристал підвішувався на дроті в середній частині розчину, а в нижню частину поміщали дрібні уламки рубіну, які служили «підживлюючим» матеріалом для кристалу, що росте. Кристали рубіну вирощували з високотемпературних розтопів у вигляді платівок, але вони не набували ізометричних форм, що створювало серйозні труднощі при використанні їх як дорогоцінного матеріалу. Відношення швидкостей росту кристалу в площині пластини і в товщину може перевищувати 100:1. Найбільше цей ефект

виявляється за низьких температур, так що отримання більш ізометричних кристалів, придатних для виготовлення огранованих каменів, можливо за температур вище 1473 K.

Було виявлено, що додавання 0,5% оксиду лантану зменшує ділянку утворення пластинчастих кристалів. Ймовірно, Лантан входить в кристалічну структуру і помітно змінює оптичні властивості кристалів. Альтернативне рішення полягає в підборі такого розчинника, який перешкоджає утворенню пластинчастих кристалів.

Починаючи з кінця 1950-х років з'явилося безліч дослідницьких лабораторій, що вивчали процеси вирощування рубіну з розчину в розтопі. Приблизно в цей же час Керролл Ф. Четом починає роботу з вирощування рубіну, отриманого з розчину в розтопі. Кристали нарощуються на світло-фарбовані «запали» з природного корунду і містять включення (як в самому «запалі», так і у ділянці начального зростання навколо «запалу»). У 1969 р. з'явилися так звані «рубіни Кашан». Ці камені за властивостями майже ідентичні природним каменям, за винятком здатності пропускання короткохвильового ультрафіолетового світла і відмінності характеру включень. Кристали, вирощені з розчину-розтопу, часто містять відособлення маткової рідини, яка затримується в пастках і твердне в процесі зростання. Фахівці говорять про «вуаль» і «пунктирні» включення і зазвичай використовують їх присутність в кристалах, як критерій для розрізнення таких синтетичних кристалів від природних. А також вони можуть дати інформацію при визначенні умов утворення природних кристалів.

Дослідження з синтезу рубіну з розчину в розтопі все ще продовжуються, і цікаву інформацію про цей метод вирощування кристалів містять роботи Конто Ватанабе, який застосовував градієнтну методику, особливості якої полягають у тому, що корунд поміщають в донній частині тигля під діафрагмою, а насичений розтоп, завдяки конвекції, подається до кристалів «запалу», який розташований вище за діафрагму.

2.3. Метод Чохральського.

У зв'язку з розвитком лазерної техніки потреба в рубінах різко зросла. Це привело до широкого розповсюдження вирощування кристалів методом витягування з розтопу, вперше розробленим Дж. Чохральським в 1918 році. Температура, необхідна для топлення рубіну, при цьому зазвичай досягається застосуванням високочастотного індукційного нагрівання. Електрична енергія, потужністю в декілька кіловат, з частотою порядку 100 кілоциклів в секунду, подається через охолоджувану водою спіраль з мідної трубки в декілька сантиметрів в діаметрі і в довжину. Так як струм в спіралі змінюється з великою частотою, в

електропровідних матеріалах, що знаходяться поблизу спіралі, індукується енергія. В сучасному варіанті методу Чохральського, енергія подається до іридієвого тигля, що містить розтопленний корунд, через зовнішній тигель, який виготовлений з якого-небудь дешевого матеріалу.

Температура встановлюється дещо вище, ніж точка топлення корунду. Кристал «запалу», вирізаний в необхідному кристалографічному напрямі, розташовують таким чином, що його нижній кінець занурюється декілька нижче за поверхню розтопу. Верхній кінець «запалу» охолоджується відведенням тепла через кристалотримач до температури нижче за точку топлення, і тому він залишається твердим.

Зазвичай кристал «запалу» обертають для того, щоб уникнути коливань температури по периферії «запалу». Вирощування кристалу здійснюється шляхом повільного підняття («витягування») його з постійною швидкістю, для чого використовуються мотор і механізм з гвинтовим різьбленням. Оператор міняє температуру розтопу так, що діаметр кристалу поступово збільшується до необхідної величини. Процес тягнеться 10 або навіть 15 днів.

У процесі зростання кристалу до необхідної довжини діаметр зберігають постійним. Контроль за діаметром кристалу, що росте, досягається за допомогою різних автоматичних пристроїв. Це проводиться шляхом безперервного зважування кристалу або тигля, спостереження за тепловим випромінюванням від криволінійної поверхні розтопу (меніска), яка оточує краї кристалу, або за віддзеркаленням від цього меніска світла лазерного променя. Основною ознакою кристалів, отриманих методом витягування з розтопу, є смуги зростання, коливання інтенсивності забарвлення, обумовлені нестабільністю конвекції розтопу або нерівномірністю обертання кристалу [8].

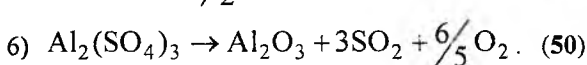
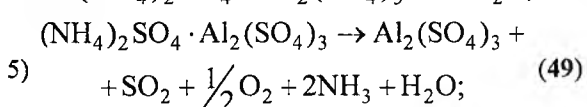
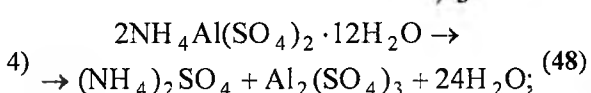
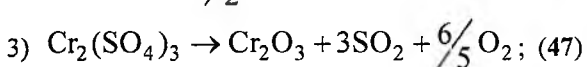
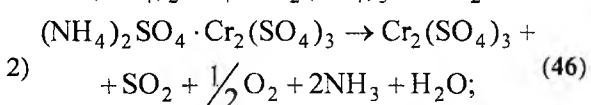
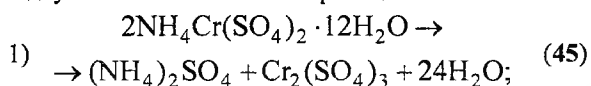
2.4. Хімічні способи. У лабораторних умовах можна отримати рубіновий порошок під час спікання Al_2O_3 і Cr_2O_3 , які сформувались в процесі термічного розкладу сполук Алюмінію і Хрому, що дозволить явно знизити температуру синтезу твердих розчинів, оскільки утворена суміш оксидів характеризується більшою гомогенністю і активністю.

Але цей метод має недоліки. Суміш оксидів не завжди отримується достатньо чистою і може мати домішки, утворені первнями, які входять в склад сполук. Тому необхідний підбір таких сполук, які розкладаються за порівняно низьких температур (нижче температури синтезу твердих розчинів).

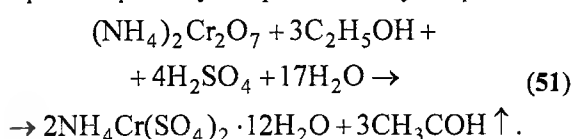
А також, необхідна максимальна гомогенізація відповідних вихідних сполук, в іншому випадку продукт реакції не буде однофазним. Необхідно, щоб розклад сполук алюмінію і хрому проходив за близьких

температур, тому що може не утворитися однофазний продукт. Все це складає основу критеріїв вибору сполук для синтезу.

Всім цим критеріям відповідає варіант синтезу рубіну із алюмоамонійних і хромоамонійних галунів. Гомогенну суміш галунів отримують висюлюванням із розчину із заданою концентрацією солей. Після цього суміш поміщають в сушильну шафу на 2-3 год. для видалення кристалізаційної води. Залишок подрібнюють, поміщають в муфельну піч і нагрівають за температури 1473 К протягом 2 год., при цьому галуни розтоплюються до оксидів і відбувається їх спікання за реакціями:



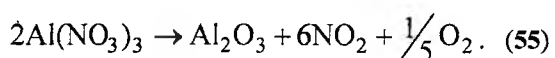
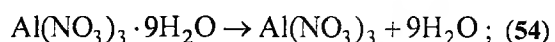
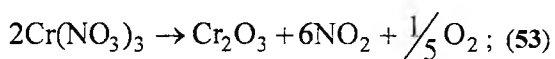
Також, для отримання хромоамонійних галунів, в якості вихідних матеріалів, використовується амоній дихромат, етиловий спирт і сульфатна кислота. До водного розчину амоній дихромату додають сульфатну кислоту (в дворазовому надлишку в порівнянні з теоретичним розрахунком). В охолоджений льодом розчин додають по краплях етиловий спирт, до того часу, доки розчин не отримає бузкове забарвлення. При цьому спостерігається нагрівання розчину та протікає наступна реакція:



Полікристали, які випали, повинні мати зелено-бузкове забарвлення, їх потрібно фільтрувати і сушити за кімнатної температури. Далі потрібно перетерти суміш алюмоамоніаційних і хромоамоніаційних галунів. Отриману суміш, у фарфоровому тиглі, нагрівають на полум'ї, після чого спікають у муфельній печі, за температури 1473 К протягом 3 год. До спікання зразки повинні мати сіро-зелене забарвлення, а після отримати рожеве забарвлення, відтінок якого залежить від концентрації хрому.

Синтетичний рубін можна отримати при розкладі нітратів алюмінію і хрому. Гомогенну суміш нітратів отримують розчиненням хром

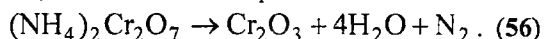
нітрату в розтопі алюміній нітрату (алюміній нітрат топиться в кристалізаційній воді за достатньо низьких температур). Після цього суміш нагрівають в тиглі на відкритому вогні, до втрати кристалізаційної води, залишок перетирають у порошок, поміщають в муфельну піч і нагрівають за температури 1373 К протягом 4-5 год. за рівняннями:



У цьому випадку розклад сполук проходить також у вузькому інтервалі температур (1353-1423 К) і досягається хороша гомогенізація вихідних нітратів, а єдиними продуктами є оксиди алюмінію і хрому. В порівнянні з попереднім методом, розклад протікає за відносно низької температури, що дозволяє зменшити температуру і час синтезу.

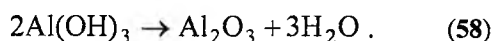
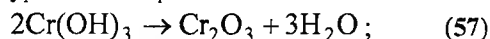
Основним недоліком є отримання рубіну із заданим вмістом хрому. В цьому випадку Cr^{3+} частково окиснюється до Cr^{6+} . У свою чергу хром (VI) оксид за високих температур характеризується високою ступінню леткості.

Можливо отримати рубін розкладом суміші алюміній нітрату і амоній дихромату. У загальному, даний метод аналогічний попередньому, але використання в якості основного матеріалу амоній дихромат полегшує синтез, так як він не має кристалізаційної води:



У практиці використовується розклад гідроксидів алюмінію і хрому для синтезу рубінового порошку, тому що дані гідроксиди розкладаються за достатньо низьких температур і дозволяють збільшити активність оксидів алюмінію і хрому, які беруть участь в топленні.

Гомогенну суміш гідроксидів отримують взаємодією розчинів нітратів алюмінію і хрому із надлишком концентрованого NH_3 . Після цього залишок сушать в сушильній шафі. Сухий продукт поміщають в муфельну піч і нагрівають за температури 1473 К протягом 2 год.



Висновки

1. Проведена аналіза властивостей системи $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$, описано хемічні властивості, добування та застосування оксидів, розглянуто їх кристалічну структуру.

2. Описані основні способи синтезу рубіну: метод Вернейля; метод Чохральського; вирощування з розтопу; хемічні способи (розклад алюмоамоніачних і хромоамоніачних галунів, розклад нітратів алюмінію і хрому, розклад суміші алюміній нітрату і амоній дихромату, розклад гідроксидів алюмінію і хрому).

3. У результаті аналізу різних способів синтезу рубіну, було встановлено, що хемічні способи є більш економічно вигідними і дозволяють отримувати порошки рубіну високої дисперсності, що є на даний час актуальним, через їх поширене використання в оптоволоконній техніці.

Література

1. <http://uk.wikipedia.org>.
2. Шаскольская М.П. Кристаллография: учеб. [пособие для вузов. – 2-е изд.] / М. П. Шаскольская. – М.: Выш. шк., 1984. – 376с.
3. Кребс Г. Основы кристаллохимии неорганических соединений / Г. Кребс. – М.: Мир, 1971. – 304с.
4. Лидин Р.А. Химические свойства неорганических веществ: учеб. [пособие для вузов, 3-е изд., испр.] / Р.А. Лидин, В.А. Молочко, Л.Л. Андреев; под ред. Лидин Р.А. – М.: Химия, 2000. – 480с.
5. Угай Я.А. Общая и неорганическая химия / Я.А. Угай. – М.: Выш. шк., 1997. – 527с.
6. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия: учеб. [4-е изд., испр.] / Н. С. Ахметов. – М.: Выш. шк., изд. Центр «Академия», 2001. – 743 с.
7. Рипан Р. Неорганическая химия / Р. Рипан, И. Четяну, – М.: Мир, 1972. – 871с.
8. Елуелл Д. Искусственные драгоценные камни / Д. Елуелл; [пер. с англ. И. Я. Никрасов]. – М.: Мир, 1986. – 160с.
9. Journal of Crystal Growth 280 / Growth and morphology of ruby crystals with unusual chromium concentration / [Leonyuk N. I., Lyutin A. V., Maltsev V. V. and other]. – Inst. of Physics of Solids and Semiconductors, Minsk 220072, Belarus, 2005. – 6 p.

Букачюк В.В. – студентка IV курсу кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Татарчук Т.Р. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії.

Рецензент

Мідак Л.Я. – кандидат хімічних наук, доцент кафедри теоретичної та прикладної хемії Прикарпатського національного університету імені Василя Стефаника.