

SPEKTROCHEMICKÉ SLEDOVANIE VÁKUOVÉHO
ODPAROVANIA SUBSYSTÉMOV Me_xO_y — MgO SÚSTAV
TVORIACICH MAGNEZITY

MILOSLAV PISÁRČIK, ŠTEFAN BUCHTA

Ústav anorganickej chémie SAV, 809 34 Bratislava, Dúbravská cesta 5

Došlo 23. 6. 1977

Záhrevom vo vákuovej odporovej piecke sa sledoval vplyv zloženia na priebeh odparovania binárnych subsystémov typu Me_xO_y — MgO sústavy kysličníkov, tvoriacich žiaruvzdorné materiály na báze magnezitu. Diskontinuálnym záhrevom v teplotnom intervale 700—2 600 °C sa získali frakcie kondenzátov na spektrálnej elektróde. Emisnou spektrálnou analýzou sa získali redukované integrálne intenzity analytických čiar, z ktorých sa zostrojili „vzťahové odparovacie krivky“. Zistilo sa, že počiatočné teploty odparovania MgO vo vákuu 1 Pa v sústavách s CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 ležia v teplotnom intervale 1 500 až 2 200 °C a závisia od druhu a koncentrácie druhej zložky.

ÚVOD

Zavádzanie vákuových procesov tavenia ocele v hutníckej praxi kladie nové požiadavky na vlastnosti materiálov, používaných ako výstielky zariadení na vakuovanie ocelí. Z tohto aspektu sa sledovali vplyvy jednotlivých zložiek na priebeh odparovania zo sústav, tvoriacich žiaruvzdorné materiály na báze magnezitu. V tejto práci sa študovali najjednoduchšie subsystémy — binárne sústavy MgO s kysličníkmi, tvoriace ďalšie zložky uvedených sústav.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

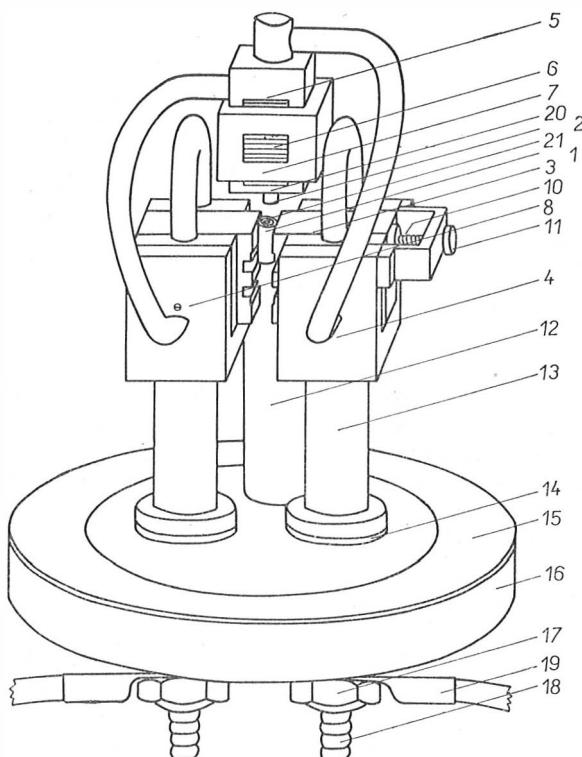
Na sledovanie odparovania jednotlivých zložiek zo skúmaných systémov sa použil záhrev vo vákuovej grafitovej piecke s kontrolovatelnou teplotou. Pri konštrukcii piecky sa vychádzalo z literárnych údajov o zariadeniach, používaných pri tzv. odparovaco-koncentračnej metóde v spektrochemickej analýze [1—13]. V práci použitá vysokoteplotná odporová grafitová piecka je znázornená na obr. 1.

Výhrevným článkom zariadenia je grafitový výhrevný téglík (1), do ktorého sa vkladá grafitový téglík so vzorkou (2). Výhrevný téglík je upnutý medzi uhlíkovými blokmi (3), uchytenými v mosadzných držiakoch (4), pomocou skrutky (8) a pohyblivého ramena (9). Tlačka (10) so spruzinou (11) slúži na reprodukovateľné nastavenie tlaku blokov na výhrevný téglík. Držiaky (4) sú umiestnené na teflonom odizolovaných podstavcoch (13), slúžiacich na prívod prúdu a chladiacej vody.

Odparené zložky kondenzujú na spektrálnej uhlíkovej elektróde, umiestnenej nad téglíkom so vzorkou (2). Elektróda je uchytená vo vodou chladenom mosadznom bloku (5), umiestnenom na podstavci (12) s ozubeným posuvom bloku (5).

Celé zariadenie je prikryté kovovým zvonom s dvojitými stenami. Zvon má vo vrchnej a bočnej stene dva zasklené priezory na pozorovanie piecky

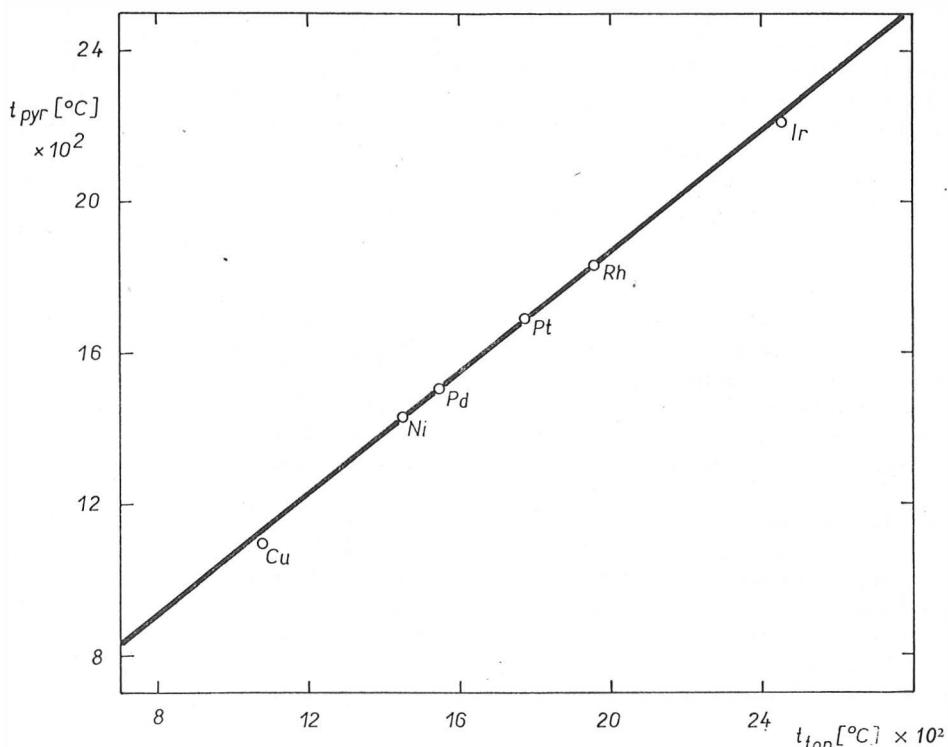
a pyrometrické meranie teploty. Zvon je pomocou tesnenia pripojený k podstavcu a umožňuje prácu piecky vo vákuu alebo v inertnej atmosfére. Piecka pracuje spoľahlivo pri vákuu okolo 1 Pa. Odporový systém je vyhrievaný striedavým prúdom o intenzite 100—400 A, získaným z transformátora 220 V/15 V. Napätie na primári transformátora sa reguluje predradeným autotransformátorom, čím možno získať na sekundári plynulé menenie napäťia do 15 V pri maximálnej prúdovej záťaži 800 A.



Obr. 1. Vysokoteplotná grafitová odporová piecka.

Maximálna teplota, dosahovaná v opisanom zariadení vo vákuu, je 2 600 °C. Teplota sa meria Holborn—Kulbaumovým pyrometrom na stene téglíka so vzorkou. Za týmto účelom je v stene výhrevného téglíka vyvrtený otvor o \varnothing 2 mm, čím miesto merania teploty v priblížení predstavuje čierne telo. Meranie teploty sa kalibrovalo stanovením teplôt topenia spektrálne čistých kovov Cu, Ni, Pd, Pt, Rh a Ir, tavených na podložke z wolframu v téglíku pre vzorku. Kalibračná krvka je na obr. 2.

Pre jednotlivé merania sa použila navážka 10 mg vzorky, vyhrievaná v teplotnom intervale 700—2 600 °C pri cca 100 stupňovom zvyšovaní teploty záhrevov. Pri jednotlivých záhrevoch sa po 4-minútovej výdrži výhrevu v vákuu zrušilo a vymenila sa kondenzačná elektróda. Získaná séria kondenzátov sa analyzovala emisnou spektrografickou metódou.



Obr. 2. Teplotná kalibračná krivka.

Podmienky stanovenia:

spektrograf	PGS-2,6°
osvetlovacia sústava	trojšošovková s medzizobrazením
šírka štruby	0,020 mm
medzielektród. vzdialenosť	5 mm
elektródy	SU-202/kondenzačná elektróda
expozičná doba	60 s
vyvolávanie	R 09, 1 : 20, 4 min.
fotografický materiál	ORWO, WU-3
budenie	BIG-300, 50 Hz, ±,
napätie	III,1
odpor	127,5 Ω
kapacita	15 F
samoindukcia	75 H

Transformáciou sčernaní cez kalibračné krivky emulzie sa získali integrálne intenzity nasledujúcich analytických spektrálnych čiar: Mg 277,669; Ca 317,933; Al 266,039; Fe 299,443; Ši 252,852 a Cr 276,991 nm. Tieto sa prepočítali na tzv. redukované integrálne intenzity (integrálne intenzity vzťahujúce k jednotke, ktorá predstavuje integrálnu hodnotu intenzity čiary prvku pri úplnom odparení zo vzorky) [14], čo umožňuje vzájomné kvantitatívne

porovnávanie jednotlivých meraní. Zo získaných hodnôt sa konštruovali t. zv. „vzťahové odparovacie krivky“, vyjadrujúce charakter teplotnej závislosti odparovania sledovaných binárnych sústav. Na x -ovú os sa vynáša redukovaná integrálna intenzita Mg , na y -ovú redukovaná integrálna intenzita prvku druhej zložky binárnej sústavy. Pri každej sledovanej sústave typu Me_xO_y — MgO bolo nameraných 9 odparovacích kriviek v molárnych pomeroch zloženia vzorky od 1 : 9 až 9 : 1, v práškových zmesiach spektrálne čistých kysličníkov sledovaných prvkov.

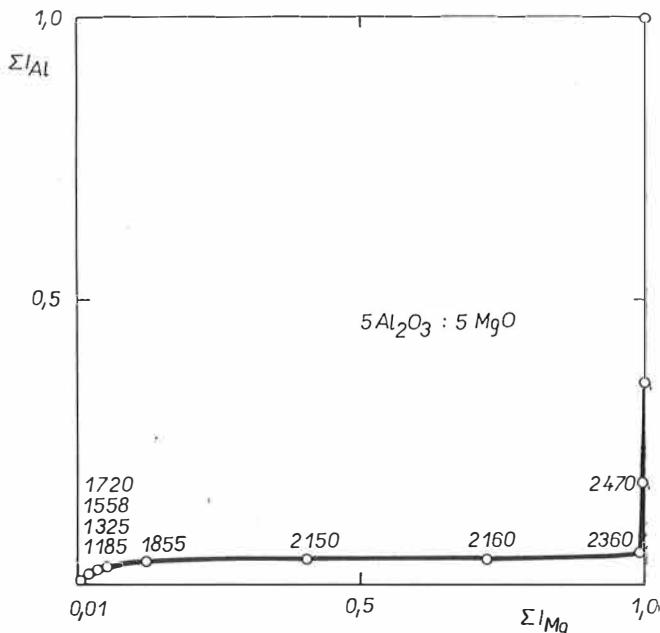
DISKUSIA

Z priebehu „odparovacích kriviek“ je možné urobiť nasledovné uzávery:

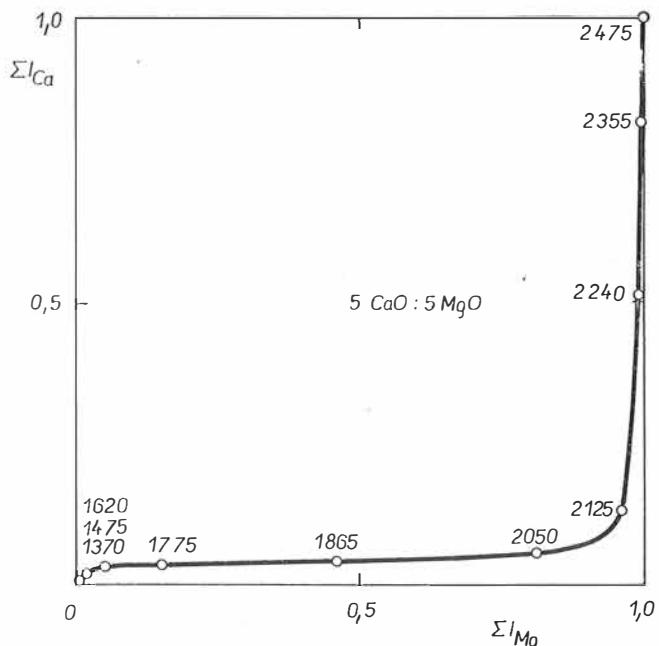
1. Sústava Al_2O_3 — MgO sa prejavuje totálnym frakčným delením s prednostným odparovaním MgO , pričom k odparovaniu Al_2O_3 dochádza až po úplnom odpareni MgO pri teplotách okolo $2\ 350$ °C. Zistilo sa, že charakter „odparovacích kriviek“ je v celom sledovanom koncentračnom rozsahu uvedenej sústavy rovnaký. Pre ilustráciu je uvedená odparovacia krivka pre mólsový pomer 5 : 5 (obr. 3).

2. Obdobne ako sústava Al_2O_3 — MgO sa chová aj sústava CaO — MgO s prednostným odparovaním MgO , pričom však frakcionácia je menej výrazná. Počiatocná odparovacia teplota CaO leží v intervale $2\ 050$ — $2\ 120$ °C. Charakter odparovania nie je závislý na koncentračnom pomere a preto pre ilustráciu je uvedená odparovacia krivka pre mólsový pomer 5 : 5 (obr. 4).

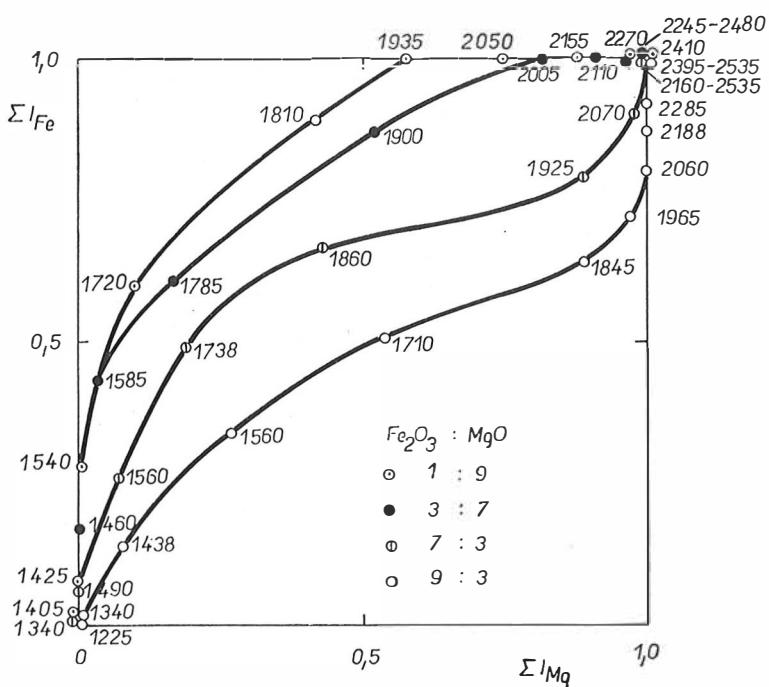
3. Charakter odparovania zložiek zo sústavy Fe_2O_3 — MgO je značne závislý na koncentračnom pomere oboch zložiek sústavy. Zatiaľ čo pri sústavách



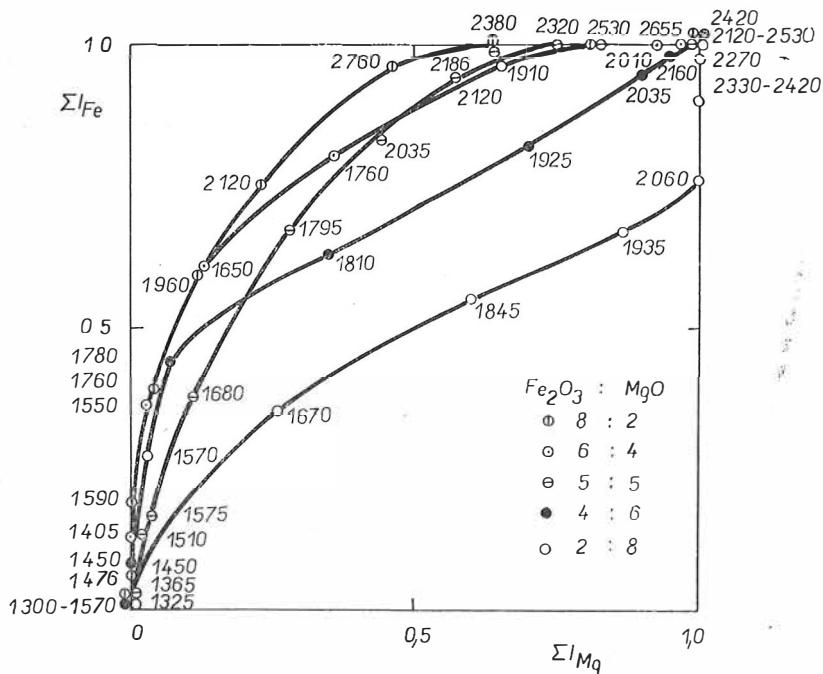
Obr. 3. Odparovacia krivka sústavy kysličníkov Al_2O_3 — MgO .



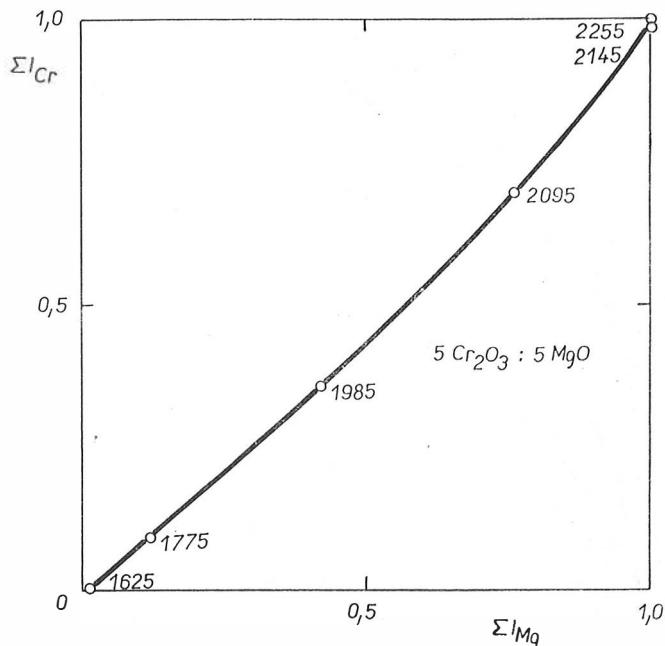
Obr. 4. Odparovacia krivka sústavy kysličníkov CaO—MgO.



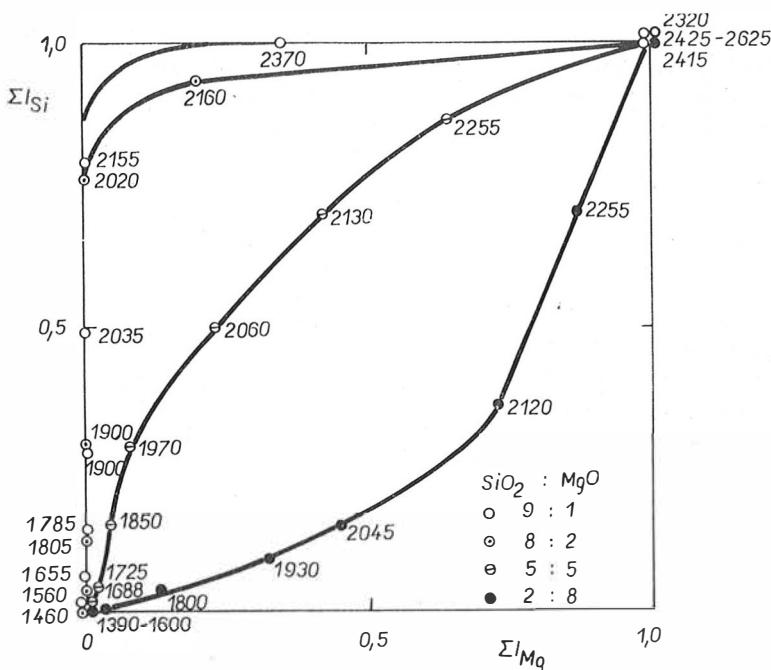
Obr. 5. Odparovacie krivky sústav kysličníkov Fe₂O₃—MgO.



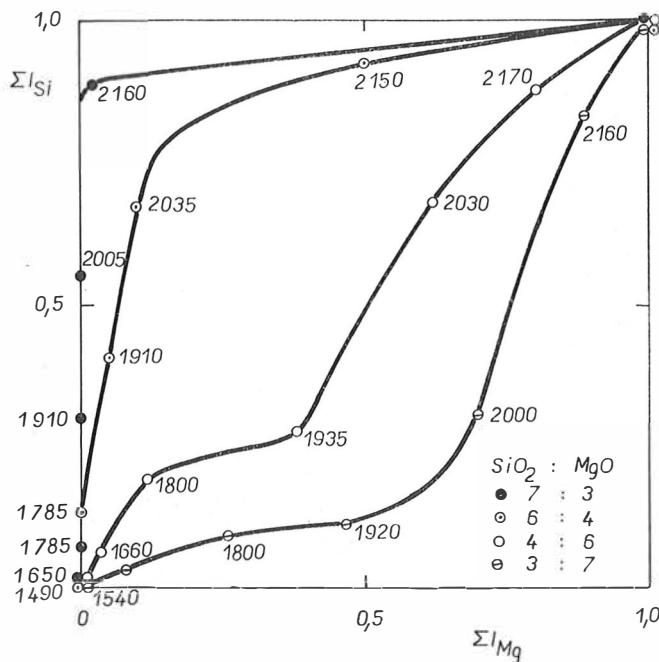
Obr. 6. Odparovacie krivky sústav kysličníkov $\text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.



Obr. 7. Odparovacia krivka sústavy kysličníkov $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{MgO}$.



Obr. 8. Odparovacie krivky sústav kysličníkov SiO_2-MgO .



Obr. 9. Odparovacie krivky sústav kysličníkov SiO_2-MgO .

s nižšou koncentráciou Fe_2O_3 dochádza najskôr k spoločnému odparovaniu oboch zložiek a potom od teploty cca 2 000 °C sa odparuje samostatne MgO , pri sústavách s vyšším koncentračným pomerom zložky Fe_2O_3 je priebeh rovnakého charakteru, len od teploty cca 2 000 °C sa odparuje zložka Fe_2O_3 (obr. 5 a 6).

4. Sústava Cr_2O_3 — MgO je charakteristická spoločným odparovaním oboch zložiek sústavy — odparovacie krivky majú prakticky lineárny priebeh, pričom charakter odparovania sa s koncentráciou oboch zložiek nemení a z toho dôvodu je uvádzaná iba odparovacia krivka pre môlový pomer 5 : 5 (obr. 7).

5. Charakter odparovania pri sústave SiO_2 — MgO je značne závislý na molárnom pomere oboch zložiek sústavy. Zatiaľ čo pri sústavách s nízkym obsahom SiO_2 sa obidve zložky odparujú súčasne, pri sústavách s vysokým obsahom SiO_2 dochádza k prednostnému odparovaniu SiO_2 a až po jeho čiastočnom odparení dochádza k spoločnému odparovaniu oboch zložiek, resp. pri sústave o molárnom pomere 9 : 1 dochádza k frakcionovanému odpareniu zbytku MgO (obr. 8 a 9).

Z Á V E R

Na základe získaných vzťahových odparovacích kriviek sústav M_{x}O_y — MgO sa zistilo, že počiatočné teploty odparovania MgO vo vákuu ležia v teplotnov intervale 1 500—2 200 °C a závisia od druhu a koncentrácie druhej zložky. Najnižšie sú tieto teploty pre sústavu CaO — MgO — 1 540—1 620 °C, najvyššie v sústave Al_2O_3 — MgO — 1 820—1 980 °C.

Literatúra

- [1] Mandelštam S. L., Semenov N. J., Turovceva Z. M.; Žurnál. anal. chem. 11, 21 (1956).
- [2] Zajdel A. N., Kalitejevskij N. I., Lipis L. V., Čajka M. P., Beljajev Ju. I.: Žurn. anal. chem. 11, 21 (1956).
- [3] Rose H., Böse R.: Naturwiss. 23, 354 (1935).
- [4] Veselovskij V. K.: Zav. lab. 10, 372 (1941).
- [5] Keck P. H., McDonald A., Melichaeemp J.: Anal. chem. 28, 995 (1956).
- [6] Pszonicki L.: VIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale Luzern (1959), str. 80.
- [7] O'Connel R. F.: Appl. Spectroscopy 6, 179 (1964).
- [8] Rajič S.: Z. Anal. Chem. 246, 111 (1969).
- [9] Rajič S.: Z. Anal. Chem. 246, 181 (1969).
- [10] Rajič S.: XVI. Colloquium Spectroscopicum Internationale Heidelberg (1971), str. 270.
- [11] Jakovlev I. O. a spol.: Dokl. Akad. Nauk SSSR 206, 970 (1972).
- [12] Jakovlev I. O. a spol.: Vestnik Mosk. Univ. Geol. 28, 85 (1973).
- [13] Vonneguth B. a spol.: Nature 20, 445 (1966).
- [14] Plško E.: XVIII. Colloquium Spectroscopicum Internationale Grenoble (1975), str. 19.

СПЕКТРОХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВАКУУМНОГО
ИСПАРЕНИЯ ПОДСИСТЕМ $\text{Me}_x\text{O}_y-\text{MgO}$ СИСТЕМ,
ОБРАЗУЮЩИХ МАГНЕЗИТОВЫЙ ОГНЕУПОРНЫЙ МАТЕРИАЛ

Милюслав Писарчик, Штефан Бухта

Institut neorganickej chémie ČAH, Bratislava

Нагреванием во вакуумной электрической печи сопротивления исследовали влияние состава на ход испарения бинарных подсистем типа $\text{Me}_x\text{O}_y-\text{MgO}$ системы окислов, образующих огнеупорные материалы на базе магнезита. Полученное непрерывным нагреванием в температурном интервале 700—2 600 °C получали фракции конденсатов на спектральном электроде. При помощи эмиссионного спектрального анализа получали восстановленные интегральные интенсивности аналитических линий, на основании которых составили „относительные кривые испарения“. Было установлено, что исходные температуры испарения MgO во вакууме 1 Па в системах с CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 , SiO_2 находятся в температурном интервале 1 500—2 200 °C и зависят от вида и концентрации дальнейшего компонента.

Системы $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ и $\text{CaO}-\text{MgO}$ проявляются в целом диапазоне концентрации полным разделением по фракциям с преобладающим испарением MgO . Испарение компонентов из системы $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ находится в зависимости от концентрационного отношения обоих компонентов. До температуры приблизительно 2 000 °C испаряются оба компонента одновременно, выше приводимой температуры при низких концентрациях Fe_2O_3 испаряется только MgO , при высоких концентрациях Fe_2O_3 испаряется только Fe_2O_3 . Компоненты системы $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ испаряются в целом диапазоне концентрации одновременно, в то время как система SiO_2-MgO с растущей концентрацией SiO_2 изменяет характер от одновременного испарения до фракционирования.

Рис. 1. Высокотемпературная графитовая электрическая печь сопротивления.

Рис. 2. Температурная кривая калибрации.

Рис. 3. Кривая испарения системы окислов $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Рис. 4. Кривая испарения системы окислов $\text{CaO}-\text{MgO}$.

Рис. 5. Кривые испарения системы окислов $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Рис. 6. Кривые испарения системы окислов $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Рис. 7. Кривые испарения системы окислов $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Рис. 8. Кривые испарения системы окислов SiO_2-MgO .

Рис. 9. Кривые испарения системы окислов SiO_2-MgO .

SPECTROCHEMICAL STUDY OF VACUUM VAPOURIZATION
OF SUBSYSTEMS $\text{Me}_x\text{O}_y-\text{MgO}$ IN MAGNESITE-FORMING SYSTEMS

Miloslav Pisárik, Štefan Buchtá

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The effect of composition on the temperature dependance of vapourization of type $\text{Me}_x\text{O}_y-\text{MgO}$ subsystems in the system of oxides forming magnesite-based refractories of type $\text{Me}_x\text{O}_y-\text{MgO}$ subsystems in the system of oxides forming magnesite-based was studied by heating in a vacuum resistance furnace. Discontinuous heating in the temperature interval of 700 to 2600 °C was applied to separate condensate fractions on the spectral electrode. Emission spectral analysis yielded reduced integral intensities of the analytical lines from which 'relative vapourization curves' were constructed. It was found that the initial MgO vapourization temperatures in systems containing CaO , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , Cr_2O_3 and SiO_2 lie within the temperature interval of 1500 to 2200 °C under a vacuum of 1 Pa, and depend on the type and concentration of the other component.

The systems $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ and $\text{CaO}-\text{MgO}$ exhibit total fractionation and preferential vapourization of MgO within the entire concentration range. Vapourization of the components from the system $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}$ depends on the concentration ratio of the

two components. Up to about 2000 °C both components vapourize simultaneously, above this temperature at low Fe_2O_3 concentrations there vapourizes only MgO , while only Fe_2O_3 vapourizes at high Fe_2O_3 concentrations. The components of the system Cr_2O_3 vapourize simultaneously throughout the entire concentration range. With increasing concentration of SiO_2 the system SiO_2-MgO changes its character from simultaneous vapourization to fractionation.

Fig. 1. High-temperature graphite resistance furnace.

Fig. 2. Standard temperature curve.

Fig. 3. Vapourization curve of the oxide system $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Fig. 4. Vapourization curve of the oxide system $\text{CaO}-\text{MgO}$.

Fig. 5. Vapourization curves of the oxide systems $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Fig. 6. Vapourization curves of the oxide systems $\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Fig. 7. Vapourization curve of the oxide system $\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{MgO}$.

Fig. 8. Vapourization curve of the oxide system SiO_2-MgO .

Fig. 9. Vapourization curves of the oxide systems SiO_2-MgO .
