

STABILITA α A β MODIFIKÁCII CaCr_2O_4 S PRISADOU MgO

JAROMÍR HAVLICA, VILIAM FIGUSCH, ZDENĚK PÁNEK

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

Došlo 26. 3. 1979

So vzrastajúcim obsahom MgO sa teplota modifikačnej premeny α — β -kalciumchromitu znižuje a pri obsahu cca 2,5 hmot. % MgO dosahuje minimálnu hodnotu 1470 °C. Zostrojil sa výsek fázového diagramu CaCr_2O_4 — MgO v rozsahu od 0 do 3 hmot. % MgO , v ktorom sú vymedzené jednofázové oblasti existencie tuhých roztokov MgO v α — CaCr_2O_4 , β — CaCr_2O_4 a dvojfázová oblasť koexistencie tuhých roztokov α — CaCr_2O_4 a β — CaCr_2O_4 .

ÚVOD

V rozvoji metalurgie je dôležitým faktorom voľba vhodnej žiaruvzdornej výmurovky technologických zariadení. Chemické a fyzikálne vlastnosti výmurovky ovplyvňujú výrobné náklady výstupného produktu. Hľadajú sa preto také anorganické látky, ktoré majú nielen vysokú teplotu topenia, ale i dobré termochemické a termomechanické vlastnosti. Je predpoklad, že kalciumchromit CaCr_2O_4 by mohol vyhovovať týmto kritériám a jeho vlastnosti by ho mohli zaradiť medzi perspektívne materiály. Teplota topenia 2170 °C [1], fyzikálna a chemická odolnosť dávajú predpoklady pre jeho využitie napríklad v hutníctve železa. V patentoch [2] [3] [4] sa navrhuje α - CaCr_2O_4 ako základná zložka pre liate žiaruvzdorné tvárovky.

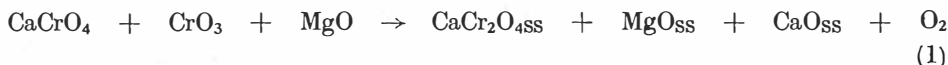
Sústava CaO — MgO — Cr_2O_3 je citlivá na obsah kyslíka v okolitej plynnej fáze. Možnosť existencie chrómu v niekoľkých oxidačných stupňoch je príčinou toho, že kalciumchromit koexistuje s kyslíčnikom horečnatým pri teplotách nad 1000 °C len za zníženého parciálneho tlaku kyslíka [5]. Obsahom kyslíka v plynnej fáze je ovplyvnená i teplota modifikačnej premeny β — α -kalciumchromitu. Na vzduchu dochádza k premene pri teplote 1720 °C a s klesajúcim parciálnym tlakom kyslíka klesá i teplota modifikačnej premeny [6]. V práci [7] sa zistilo, že rozpustenie MgO vo fáze CaCr_2O_4 vedie k zníženiu teploty modifikačnej premeny β — α - CaCr_2O_4 . V prípade vzorky s molovým pomerom $\text{CaO} : \text{MgO} : \text{Cr}_2\text{O}_3 = 1 : 1 : 1$ došlo k modifikačnej premene β — α pri teplote 1470 °C. Cieľom tejto práce je podrobnejšie vyšetrovanie oblasti stability oboch modifikácií CaCr_2O_4 v sústave CaCr_2O_4 — MgO .

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Vzorky CaCr_2O_4 s prídavkom 0,2, 0,4, 0,6, 1,0, 1,7 a 4,0 hmot. % MgO sa pripravili zmiešaním kryštalického prášku β - CaCr_2O_4 syntetizovaného postupom opísaným v práci [8] a roztoku dusičnanu horečnatého $(\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$ p. a., Lachema, n. p., Brno). Po vysušení sa zmes vylisovala do tabletiiek, ktoré sa zahrievali v atmosfére N_2 pri teplote 1300 °C 3 hodiny. Dilatometricky sa sledoval priebeh objemovej zmeny, ku ktorej dochádza pri modifikačnej premene β — α - CaCr_2O_4 v dôsledku zmeny hustoty z 4,80 g·cm⁻³ [9] na 4,24 g·cm⁻³ [10]. Experimenty sa uskutočnili zahrevom do 1750 °C v dilatometri Netzsch v prietochnej atmosfére argónu, v ktorom bol parciálny tlak kyslíka cca 10 Pa. Vzostup teploty bol 5 Kmin⁻¹. Teplota sa merala termočlánkom PtRh 18 kalibrovaným na teploty topenia zlata

a paládia. Získaná teplotná závislosť polymorfnej premeny $\beta - \alpha$ -CaCr₂O₄ od obsahu MgO je uvedená v tabuľke I.

V druhej časti experimentálnej práce sa študovala hranica rozpustnosti MgO v CaCr₂O₄ v teplotnom intervale 1300 až 1600 °C. Vzorky sa pripravili zo zmesi CaCr₂O₄, CrO₃ a Mg(NO₃)₂ s molovým pomerom zložiek 1 : 0,2 : 0,1, zžhrevom v atmosfére argónu a kryštalizáciou tuhých roztokov podľa schémy:



Vzorky sa temperovali v argónovej atmosfére pri teplotách 1300, 1400 a 1600 °C a po 4 hodinách sa prudko ochladili. Cudzie fázy CaO_{ss} a MgO_{ss} sa odstránili pôsobením zriedenej kyseliny solnej a v odseparovaných dostatočne veľkých kryštáloch CaCr₂O_{4ss} sa stanovil kvantitatívnu bodovou analýzou obsah MgO pomocou mikroanalyzátora JXA - 5A. Hodnoty rozpustnosti MgO v CaCr₂O₄ sú uvedené v tabuľke II.

Tabuľka I

Vplyv obsahu MgO na teplotu modifikačnej premeny kalciumchromitu

Číslo pokusu	Obsah MgO v CaCr ₂ O ₄ [hmot. %]	Teplota premeny [°C]	Číslo pokusu	Obsah MgO v CaCr ₂ O ₄ [hmot. %]	Teplota premeny [°C]
1	0,0	1710	10	0,6	1690
2	0,0	1710	11	0,6	1695
3	0,0	1710	12	1,0	1680
4	0,0	1710	13	1,0	1680
5	0,2	1710	14	1,7	1600
6	0,2	1710	15	1,7	1590
7	0,2	1710	16	1,7	1590
8	0,4	1695	17	4,0	1470
9	0,4	1700	18	4,0	1470

Tabuľka II

Rozpustnosť MgO v CaCr₂O₄

Teplota [°C]	Obsah MgO v CaCr ₂ O ₄ [hmot. %]
1300	0,2
1400	1,6
1600	2,9

DISKUSIA VÝSLEDKOV

Z dosiahnutých výsledkov uvedených v tabuľke I vyplýva, že pri zvyšovaní obsahu MgO v kalciumchromite dochádza k poklesu teploty polymorfnej premeny $\beta - \alpha$. Z porovnania výsledkov práce [9] a [10] sa ukázalo [6], že pri premene $\beta - \alpha$ dochádza k skráteniu priemernej vzdialenosti medzi atómami Ca—O z 242 na 238 pm a u väzby Cr—O z 203 na 201 pm i napriek tomu, že vzniká štruktúra α modifikácie s väčším objemom, o čom poskytujú dôkaz hodnoty hustôt. Táto skutočnosť sa

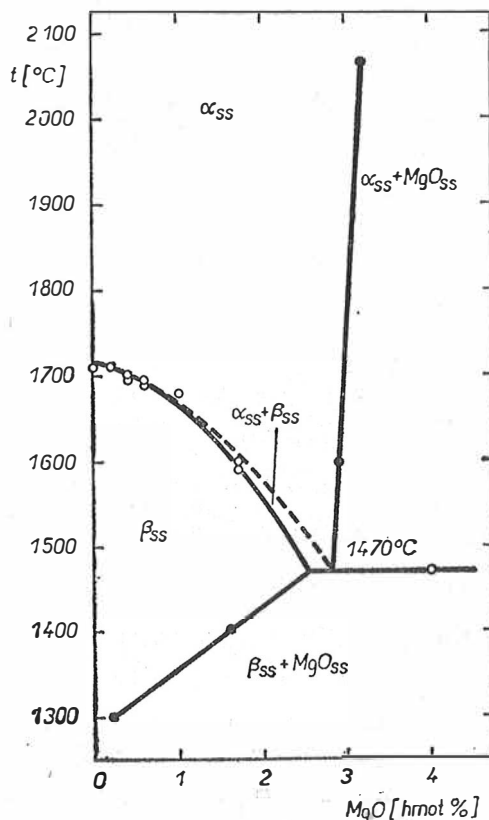
prejavila zmenou koordinačného čísla vápnika z 8 a 6, pričom u chrómu sa počet najbližších susedných atomov nezmenil.

Rozpúšťaním MgO v CaCr_2O_4 je najpravdepodobnejší vstup Mg^{2+} , kde vzhľadom k svojej veľkosti uprednostňujú koordináciu 6 v α -modifikácii pred koordináciou 8 v β -modifikácii, čo môže byť príčinou poklesu teploty modifikačnej premeny pri zvyšovaní obsahu Mg^{2+} ionov v štruktúre CaCr_2O_4 .

Teplota modifikačnej premeny $\alpha - \beta$ -kalciumchromitu môže v súvislosti s rozpúšťaním MgO klesať až do okamihu, kde sa objaví tretia fáza, resp. kde sa MgO prestáva rozpúšťať. Podľa Gibbsovho fázového zákona je počet stupňov volnosti V v prípade dvoch zložiek K a troch fáz F

$$V = K + 2 - F = 2 + 2 - 3 = 1,$$

z čoho vyplýva, že pre meniace sa zloženie binárnej zmesi musí byť teplota $\alpha - \beta$ modifikačnej premeny konštantná. Z týchto dôvodov sa v druhej časti experimentov venovala pozornosť štúdiu rozpustnosti MgO v CaCr_2O_4 v teplotnom rozmedzí 1300 až 1600 °C. Spolu s hodnotou získanou v práci [11], kde sa zistila pri teplote 2070 °C rozpustnosť MgO v CaCr_2O_4 3,2 hmot. % sa zostrojil výsek fázového diagramu, ktorý je uvedený na obr. 1.



Obr. 1. Výsek fázového diagramu CaCr_2O_4 — MgO (o — hodnoty získané meraním rozťažnosti, ■ — hodnota rozpustnosti MgO v CaCr_2O_4 získaná v práci [11]), ● hodnoty rozpustnosti MgO v CaCr_2O_4 získané v tejto práci. (Pri teplote 2070 °C má byť značka ■.)

Pri príprave tuhých roztokov $\text{CaCr}_2\text{O}_{4\text{ss}}$ vzniká, ako ukazuje reakčná schéma 1, tiež MgO_{ss} a CaO_{ss} . Z práce [11] vyplýva, že CaO sa pri teplotách oveľa vyšších ako 1600°C v kalciumchromite prakticky nerozpúšťa a dá sa preto predpokladať, že prítomnosť CaO sa na hodnotách rozpustnosti MgO v CaCr_2O_4 významne neprejavila.

Zo získaného diagramu vyplýva, že v rozmedzí teplôt 1300 až 1470°C dochádza k vzrástu rozpustnosti MgO v CaCr_2O_4 . Pri teplote 1470°C , ktorá je v súlade s hodnotou získanou v práci [7] dochádza ku koexistencii troch fáz: β — $\text{CaCr}_2\text{O}_{4\text{ss}}$, α — $\text{CaCr}_2\text{O}_{4\text{ss}}$ a MgO_{ss} . Nad touto teplotou sa rozpustnosť MgO vo vysokoteplotnej modifikácii CaCr_2O_4 v pomerne širokom teplotnom intervale prakticky nemení. Dvojfázová oblasť koexistencie tuhých roztokov α a β -modifikácie CaCr_2O_4 sa nachádza v rozmedzí teplôt 1470 až 1710°C , pričom horná hranica dvojfázovej oblasti je vyznačená čiarkovanou čiarou, pretože pri poklese teploty z oblasti stability α -modifikácie sa pri zvolenej rýchlosti poklesu teploty nezaznamenala spätná premena: $\alpha \rightarrow \beta$ -modifikácia.

ZÁVER

Vplyv obsahu MgO na oblasť stability vysokoteplotnej modifikácie α - CaCr_2O_4 v sústave MgO — CaCr_2O_4 bol dokázaný. Zistilo sa, že v dôsledku rozpustnosti MgO v CaCr_2O_4 sa teplota polymorfnej premeny $\beta - \alpha$ - CaCr_2O_4 znižuje z 1710 na 1470°C . Rozpustnosť MgO v kalciumchromite v teplotnom intervale 1300 až 1400°C rastie z $0,2$ na $1,6$ hmot. % a pri teplote 1600°C dosahuje $2,9$ hmot. % MgO . Na základe uvedených experimentálnych výsledkov zostrojil sa výsek fázového diagramu MgO — CaCr_2O_4 , v ktorom sú vymedzené hraničné oblasti koexistencie tuhých roztokov typu β -, α - $\text{CaCr}_2\text{O}_{4\text{ss}}$ a MgO_{ss} .

Literatúra

- [1] Wartenberg H., Reusch H. J., Saran E.: J. Anorg. Chem., 230, 257 (1937).
- [2] Patent 74 69 713, Japan Kokai.
- [3] Patent 74 69 714, Japan Kokai.
- [4] Patent 74 69 715, Japan Kokai.
- [5] Ford W. F., Rees W. J.: Trans. Brit. Ceram. Soc. 48, 291 (1949).
- [6] Havlica J., Pánek Z.: Silikáty 24, 1 (1980).
- [7] Pánek Z., Kanelř E.: Silikáty 20, 113 (1976).
- [8] Figusch V., Pánek Z. v knihe: *Termodynamika i svojstva kondenzirovannykh silikatnykh i okisnykh sistem*, (red. Kanelř E., Pánek Z.) str. 182, Vydavatelstvo Veda, Bratislava 1976.
- [9] Pausch H., Müller-Buschbaum Hk.: Z. Anorg. All. Chem. 405, 113 (1974).
- [10] Hill P. M., Peiser H. S., Rait J. R.: Acta Cryst. 9, 981 (1956).
- [11] Pánek Z.: Silikáty 20, 1 (1976).

СТАБИЛЬНОСТЬ α И β МОДИФИКАЦИИ CaCr_2O_4 С ДОБАВКОЙ MgO

Яромір Гавлица, Вилиам Фигуш, Здзек Пáнек
Институт неорганической химии САН, Братислава

Исследовали влияние добавок MgO на температуру полиморфного превращения $\beta - \alpha$ -кальциумхромита. Образцы в виде таблеток получали перемешиванием кристаллического порошка $\beta - \text{CaCr}_2\text{O}_4$ с раствором нитрата магния. Дилатометрическим измерением в среде аргона установили понижение температуры полиморфного превращения.

щения β — α - CaCr_2O_4 с растущим содержанием MgO в твердом растворе с 1710 до 1470 °C. В дальнейшей экспериментальной части исследовали растворимость MgO в CaCr_2O_4 . Таким образом вместе с измеренными величинами температур полиморфного превращения была дана возможность построить диаграмму фаз, имеющейся на рис. 1.

Рис. 1. Отрезок диаграммы фаз CaCr_2O_4 — MgO (o — величины, полученные измерением расширения, ● — величины растворимости MgO в CaCr_2O_4 , полученные в предлагаемой работе, ■ — величина растворимости MgO в CaCr_2O_4 , полученная в работе [11]).

THE STABILITY OF α AND β CaCr_2O_4 MODIFICATIONS WITH MgO ADDITION

Jaromír Havlica, Viliam Figusch, Zdeněk Pánek

Institute of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The study is concerned with the effect of MgO additions on the temperature of modification transformation β — α -calcium chromite. Samples in pellet form were prepared by mixing crystalline powder of β — CaCr_2O_4 with magnesium nitrate solution. Dilatometric measurements in argon atmosphere have shown a decrease of the temperature of β — α - CaCr_2O_4 modification transformation temperature from 1710 °C down to 1470 °C with increasing MgO content in solid solution. In the other part of the paper the solubility of MgO in CaCr_2O_4 was studied and the respective results together with the transformation temperatures established allowed to construct the phase diagram shown in Fig. 1.

Fig. 1. A section of the phase diagram CaCr_2O_4 — MgO (o — values obtained by expansion measurements, ● — solubility values for MgO in CaCr_2O_4 determined in the present study, ■ — the value of solubility of MgO on CaCr_2O_4 established in study [11]).