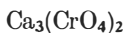


FYZIKÁLNOCHEMICKÉ VLASTNOSTI TAVENINY STECHEIOMETRICKÉHO ZLOŽENIA



VLADIMÍR DANĚK, TIBOR LIČKO

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

Došlo 7. 12. 1979

Stanovila sa teplota a charakter topenia zlúčeniny $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$. Metódou padajúceho telieska sa stanovila hustota a metódou maximálneho tlaku bublinky sa stanovilo povrchové napätie taveniny stechiometrického zloženia $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$. Zistilo sa, že povrchové napätie tejto taveniny rastie so stúpajúcou teplotou. Na základe rozboru stanovených vlastností sa predpokladá podobnosť tejto zlúčeniny s nestechiometrickými zlúčeninami anorganických bronzov.

ÚVOD

Znalosť mechanizmu spekania v sústave CaO—MgO za prítomnosti určitého množstva prísad, ako je napr. Cr_2O_3 , je potrebná pre využitie dolomitických surovín pre výrobu anorganických konštrukčných materiálov s vynikajúcimi termomechanickými vlastnosťami pre použitie v oceliarstve. Prídavok Cr_2O_3 k sústave CaO—MgO má priaznivý vplyv na kinetiku spekania týchto kysličníkov najmä v súvislosti so vznikom nízkotaviteľnej kvapalnej fázy v procese spekania v oxidačnej atmosfére [1]. V dôsledku relatívne vysokej povrchovej aktivity tejto kvapalnej fázy jej úloha pri spekaní spočíva pravdepodobne v zmáčaní rozhrania zŕn bez toho, že by sa zmáčali voľné povrchy zŕn, čím sa uľahčuje proces difúzie hmoty k voľným povrchom cez kvapalnú fázu. Prítomnosť kvapalnej fázy v keramickom žiaruvzdornom materiáli je z hľadiska jeho termomechanických vlastností nežiadúca. V procese skujňovania ocele však za silne redukčných podmienok v prvých fázach procesu prechádza zlúčenina $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ na stabilný kalciumchromit, CaCr_2O_4 , s vysokým bodom topenia, a preto prísada Cr_2O_3 neznižuje mechanickú pevnosť výmurovky.

Poznanie mechanizmu procesu spekania a vplyvu prítomnosti kvapalnej fázy na rýchlosť spekania v sústave CaO—MgO podmieňuje znalosť základných fyzikálnochemických vlastností vznikajúcej kvapalnej fázy. Fázový diagram sústavy $\text{CaO—Cr}_2\text{O}_3$ vo vzdušnej atmosfére sa podrobnejšie študoval v prácach [2, 3]. Podľa výsledkov práce Forda a Reesa [2] vznikajú v tejto sústave dve kongruentne sa taviace zlúčeniny: $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ s bodom topenia 1228°C a CaCr_2O_4 , ktorého bod topenia sa v uvedenej práci nezistil.

V práci [3] sa študovala sústava $\text{CaO—Cr}_2\text{O}_3$ najmä v subsolidusovej oblasti. Zistilo sa, že pri zohrievaní zmesi CaO a Cr_2O_3 s vysokým obsahom CaO vo vzdušnej atmosfére dochádza k oxidácii trojmocného chrómu na šesťmocný a do teploty 800°C je stabilný chroman vápenatý. V intervale teplôt $800—900^\circ\text{C}$ je stabilná fáza $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$, ktorá nad teplotou 900°C podlieha termickému rozkladu podľa rovnice



V oblasti vyšších koncentrácií Cr_2O_3 dochádza nad teplotou 1000°C vo vzdušnej atmosfére k redukcii primárne vzniknutého chromanu na chromitan vápenatý. Bod topenia CaCr_2O_4 je podľa výsledkov práce [4] 2170°C . Na základe vyššie uvedených reakcií je zrejme, že sústavu $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ treba chápať ako pseudo-binárnu a v oblasti stability $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_3\text{OH}$ ako kvaternárnu.

Zlúčenina $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ tvorí v tuhom stave tmavozelené až čierne nepravidelné zrná s hustotou $3,20\text{ g cm}^{-3}$ [1]. Práškový difrakčný záznam tejto zlúčeniny, uverejnený v práci Scholdera a Schwarza [5] poukazuje na podobnosť kryštálovej štruktúry tejto zlúčeniny s $\beta\text{-Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, čo sa potvrdilo aj systematickou analýzou Laueho snímok a im zodpovedajúcich stereografických projekcií monokryštálov v práci [1]. O fyzikálnochemických vlastnostiach $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ v roztavenom stave nie sú v literatúre žiadne údaje. V tejto práci sa stanovila teplota a charakter topenia tejto zlúčeniny, ako aj hustota a povrchové napätie v oblasti teplôt $1300\text{--}1450^\circ\text{C}$.

EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

Zlúčenina $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ sa pripravila rozpustením zodpovedajúcich množstiev CaCO_3 a CrO_3 (obidve chemikálie čistoty p. a., ANALAR, BDH) v zriedenej kyseline dusičnej. Získaný homogénny roztok sa odparil do sucha a odparok sa podrobil termickému rozkladu pri teplote 1100°C vo vzdušnej atmosfére. Čistota získaného produktu sa stanovila rtg analýzou porovnaním práškového difrakčného záznamu s hodnotami v práci [5].

Teplota a charakter topenia zlúčeniny $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ sa stanovili pomocou termickej analýzy vyhodnotením kriviek chladnutia. 20 g vzorky sa tavilo v platinovom kelímku v molybdénovej odporovej peci. Krivky chladnutia sa registrovali pomocou kompenzačného zapisovača a odčítavaním hodnôt z digitálneho voltmetra MT 100 v 15 s intervaloch pri rýchlosti chladnutia $6^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. Teplota sa merala pomocou PtRh6/PtRh30 termočlánku, kalibrovaného na teploty topenia zlata, niklu a paládia. Celková presnosť pri meraní teploty bola $\pm 5^\circ\text{C}$.

Pri stanovení hustoty sa použila hydrostatická metóda. Vzorka bola umiestnená v PtRh10 kelímku v odporovej molybdénovej peci. Navážka bola cca 100 g . Pri meraní sa použilo teliesko v tvare valčeka s kónickými koncami, s priemerom 10 mm a celkovou výškou 15 mm , zhotovené zo zliatiny PtRh40. Teliesko bolo zavesené pomocou PtRh40 drôtu s priemerom $0,3\text{ mm}$ na miske analytických váh.

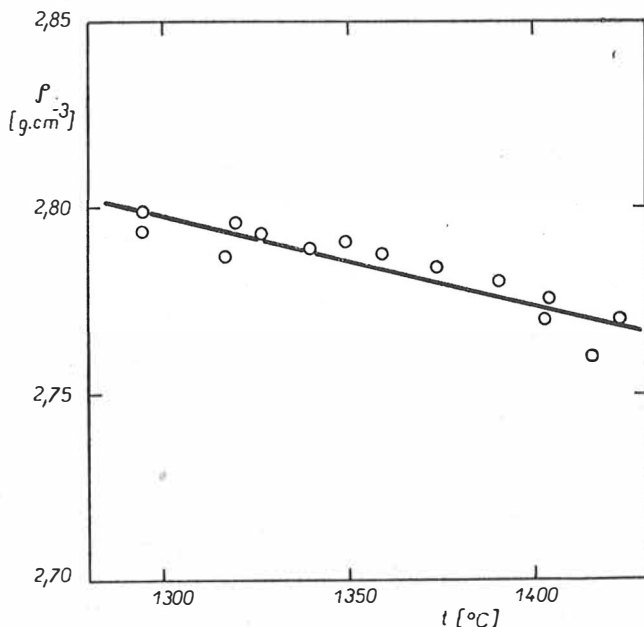
Povrchové napätie sa merala metódou maximálneho tlaku bublinky. Použila sa kapilára zo zliatiny PtRh20 s vnútorným priemerom 2 mm , s hrúbkou steny $0,5\text{ mm}$. Dotyk kapiláry s taveninou sa indikoval uzavretím elektrického okruhu. Ponor kapiláry sa nastavoval pomocou mikrometrickej skrutky. Ako meračí plyn sa použil vzduch. Tlak vzduchu v bublinke sa meral pomocou vodného manometra. Podrobný popis aparatury na meranie hustoty a povrchového napätia je uvedený v práci [6]. Presnosť pri stanovení hustoty bola $\pm 0,005\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a pri meraní povrchového napätia $\pm 3\text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$.

VÝSLEDKY MERANIA A DISKUSIA

Krivky chladnutia taveniny stechiometrického zloženia $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ majú zdržania pri teplotách $1\ 270$ a $1\ 255 \pm 5^\circ\text{C}$, čo je možné pri tuhnutí zmesi dvoch látok, alebo látky s inkongruentným bodom topenia. Ako vyplýva z fázového diagramu sústavy

CaO—Cr₂O₃ [2, 3], rozdiel medzi teplotou topenia Ca₃(CrO₄)₂ a eutektickou teplotou v sústave CaO—Ca₃(CrO₄)₂ je najmenej 50 °C. Rozdiel medzi obidvoma zdržaniami 15 °C zistený v tejto práci však predpokladá zloženie skúmanej vzorky veľmi blízke zloženiu eutektickej zmesi, čo však vylučujú výsledky rtg analýzy. V dôsledku toho je pravdepodobné, že priebeh krivky chladnutia sledovanej vzorky zodpovedá zlúčenine s inkongruentným bodom topenia. Prvé zdržanie pri teplote $1\,270 \pm 5$ °C zodpovedá teplote primárnej kryštalizácie. Druhé zdržanie pri teplote $1\,255 \pm 5$ °C zodpovedá teplote peritektického rozpadu zlúčeniny Ca₃(CrO₄)₂. Uvedené hodnoty sú aritmetickým priemerom vyhodnotenia šiestich kriviek chladnutia. V dôsledku relatívne vysokej rýchlosti chladnutia dochádzalo pri teplote primárnej kryštalizácie a peritektického rozpadu k miernemu podchladeniu o 2 až 3 °C. Vylúčenie tohto javu zmenou rýchlosti chladnutia nebolo možné na použitom zariadení realizovať. S ohľadom na celkovú presnosť pri meraní teploty však táto okolnosť neovplyvní hodnotu teploty primárnej kryštalizácie a peritektického rozpadu, namerané v tejto práci.

Na obrázku 1 sú uvedené výsledky merania hustoty taveniny, ktorej stechiometrické zloženie zodpovedá zlúčenine Ca₃(CrO₄)₂. Spracovaním výsledkov merania



Obr. 1. Hustota taveniny stechiometrického zloženia Ca₃(CrO₄)₂.

metódou najmenších štvorcov sa pre teplotnú závislosť hustoty získala rovnica

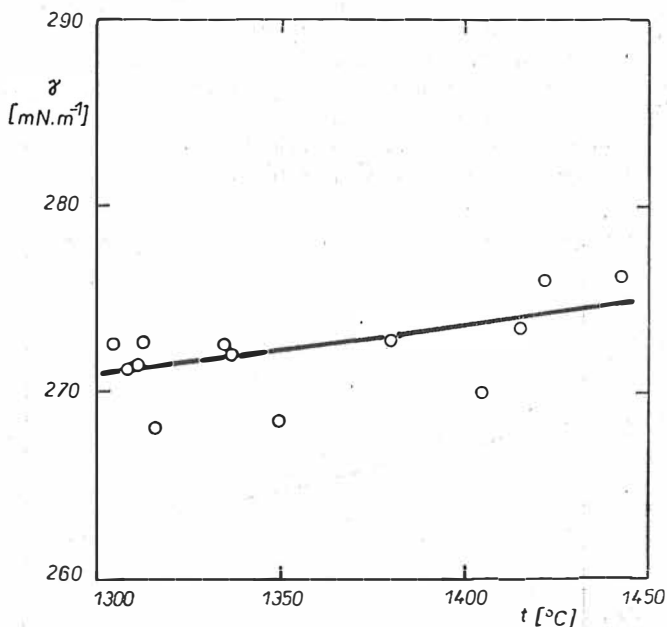
$$\rho = 3,103 - 0,235 \cdot 10^{-3} \cdot t \quad (\delta = \pm 0,0045),$$

kde t je teplota v °C. Pre hodnotu koeficientu objemovej rozťažnosti sa získala hodnota $9,7 \cdot 10^{-5}$ °C⁻¹. Pomerne nízku hodnotu tohto koeficientu oproti iným kysličníkovým taveninám možno vysvetliť prítomnosťou väčších štruktúrnych jednotiek a tým aj znížením voľného objemu v tavenine.

Na obrázku 2 sú uvedené výsledky merania povrchového napätia sledovanej taveniny. Pre teplotnú závislosť povrchového napätia sa získala rovnica

$$\gamma = 235,7 + 0,027 \cdot t \quad (\delta = \pm 2),$$

kde t je teplota v $^{\circ}\text{C}$. Zistilo sa, že povrchové napätie tejto taveniny rastie so stúpajúcou teplotou s teplotným súčiniteľom $d\gamma/dt = 0,03 \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$. Povrchové napätie roztavených solí a kyslíčnikov obecné klesá so vzrastajúcou teplotou. Niektoré roztavené kyslíčniky, ako je napríklad CaO , MgO , MnO sa vyznačujú vysokou hodnotou povrchového napätia. Prídavkom povrchovo aktívnych látok, ako je napríklad



Obr. 2. Povrchové napätie taveniny stechiometrického zloženia $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$.

aj Cr_2O_3 , sa ich povrchové napätie znižuje a teplotný súčiniteľ povrchového napätia nadobúda kladnú hodnotu [7]. Vysoká povrchová aktivita kyslíčnika chromitého v sústave $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ je pravdepodobne dôsledkom jeho čiastočnej oxidácie vo vzdušnej atmosfére na kyslíčnik chromový, čo umožňuje vznik redox-systému najmä na povrchu taveniny. Rovnovážna koncentrácia šesťmocného chrómu na povrchu taveniny je určená parciálnym tlakom kyslíka nad taveninou. Možno preto predpokladať priamu závislosť povrchovej aktivity, a teda aj povrchového napätia skúmanej taveniny od parciálneho tlaku kyslíka. Overenie tejto hypotézy však použité zariadenie neumožnilo. Z charakteru topenia, ako aj z výsledkov merania povrchového napätia a koeficientu objemovej rozťažnosti skúmanej taveniny možno usudzovať na podobnosť zlúčeniny $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ s nestechiometrickými zlúčeninami anorganických bronzov [8]. Z porovnania hodnôt hustoty pevného $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ pri teplote topenia $2,97 \text{ g cm}^{-3}$, získanej meraním rozťažnosti polykrystalickej vzorky a taveniny pri teplote topenia, $2,80 \text{ g cm}^{-3}$, vyplýva, že pri topení dochádza k relatívne

malej objemovej zmene $\sim 6\%$, čo svedčí o zachovaní väčších štruktúrnych celkov v tavenine. Štruktúru taveniny $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ si možno preto predstaviť ako súbor deformovaných tetraédrov CrO_4 s intersticiálne umiestnenými Ca^{2+} kationmi.

ZÁVER

Zistilo sa, že zlúčenina $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ sa topí inkongruentne s teplotou peritektického rozpadu $1255 \pm 5^\circ\text{C}$. Na základe merania hustoty a povrchového napätia sa zistilo, že tavenina stехиометрического зложения $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ má relatívne nízky koeficient objemovej rozťažnosti a kladný teplotný koeficient povrchového napätia. Vyslovil sa predpoklad o prítomnosti šesťmocného chrómu na povrchu taveniny a podobnosti zlúčeniny $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ s nestехиометрическими zlúčeninami anorganických bronzov.

Autori práce ďakujú Ing. V. Figuschovi, CSc., z Ústavu anorganickej chémie SAV v Bratislave za prípravu vzorky a dilatometrické meranie.

Literatúra

- [1] Závěrečná správa ŠPZV IV-5-1/1, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava 1977.
- [2] Ford W. F., Rees W. J.: *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **47**, 207 (1948).
- [3] Pánek Z., Kanelř K.: *Silikáty* **19**, 113 (1976).
- [4] Olšanskij J. I., Cvetkov A. I., Šlepov V. K.: *Dokl. akad. nauk ZSSR* **96**, 1008 (1954).
- [5] Scholder R., Schwarz H.: *Z. Anorg. Allg. Chem.* **326**, 11 (1968).
- [6] Daněk V., Ličko T.: *Silikáty* (v tlači).
- [7] Richardson F. D.: *Physical Chemistry of Melts in Metallurgy*, Vol. 2, str. 426, Academic Press, New York 1974.
- [8] Wadsley A. D.: *Inorganic Non-Stoichiometric Compounds*, Chapter 3. Academic Press, New York 1963.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВА СТЕХИОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$

Владимир Данек, Тибор Личко

Институт неорганической химии САН, Братислава

Установили температуру и характер плавления соединения $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$. С помощью метода падающего шарика определили плотность и с помощью метода максимального давления пузырька установили поверхностное натяжение расплава стехиометрического состава $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$. Было установлено, что соединение $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ плавится инконгруентно с температурой перитектического распада $1255 \pm 5^\circ\text{C}$. На основании измерения плотности и поверхностного натяжения было установлено, что расплав стехиометрического состава $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ имеет относительно низкий коэффициент объемного расширения и положительный температурный коэффициент поверхностного натяжения. Было высказано предположение относительно присутствия шестивалентного хрома на поверхности расплава и подости соединения $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ с нестехиометрическими соединениями неорганических бронзов.

Рис. 1. Плотность расплава стехиометрического состава $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$.

Рис. 2. Поверхностное натяжение расплава стехиометрического состава $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$.

PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF THE MELT HAVING
THE STOICHIOMETRIC COMPOSITION $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$

Vladimír Daněk, Tibor Ličko

Institut of Inorganic Chemistry, Slovak Academy of Sciences, Bratislava

The study was concerned with determining the temperature and character of melting of the compound $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$. Density was determined by the falling body method and surface tension by the maximum bubble pressure method on melt having the stoichiometric composition $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$. The compound $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ was found to melt incongruently and have a peritectic decomposition temperature of $1255 \pm 5^\circ\text{C}$. On the basis of density and surface tension measurements it was found that the melt having the stoichiometric composition $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ has a relatively low volume expansion coefficient and a positive thermal coefficient of surface tension. It is assumed that hexavalent chromium is present on the melt surface and that the compound $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ shows a similarity with non-stoichiometric compounds of inorganic bronzes.

Fig. 1. Density of the melt having the stoichiometric composition $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$.

Fig. 2. Surface tension of the melt having the stoichiometric composition $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$.