

MOŽNOSTI TERMoeLEKTROMETRIE PRO HODNOCENÍ SUROVIN — OXIDŮ PRO PŘÍPRAVU KERAMICKÝCH SPINELOVÝCH PIGMENTŮ

ZDENĚK ŠOLC, MIROSLAV TROJAN, MIROSLAV POKORNÝ

Vysoká škola chemickotechnologická, Leninovo nám. 565, 532 10 Pardubice

Došlo 11. 10. 1984

Byly proměřeny kmitočtové závislosti činitele ztrát $\tan \delta$, relativní permitivity a teplotní závislosti elektrické vodivosti ($\log \sigma \sim 1/T$) u samotných oxidů Fe_2O_3 , ZnO a Cr_2O_3 a u reakčních směsí $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ a $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$. Kmitočtové závislosti dovolují rozdělit oxidy Fe_2O_3 do dvou skupin. Změny závislosti $\tan \delta$ na kmitočtu f , k nimž dochází následkem reakce oxidu Fe_2O_3 (Cr_2O_3) se ZnO , lze vysvětlit poklesem hodnot odporů v náhradním elektrickém schématu R', R, C . Teplotní závislosti elektrické vodivosti σ umožňují hodnocení a porovnávání jednotlivých oxidů Fe_2O_3 podle hodnot $\sigma(T)$ a hodnot aktivační energie vodivosti. U reakčních směsí lze v závislosti $\log \sigma$ na $1/T$ určit teplotu počátku reakce; je o 100 a více $^\circ\text{C}$ nižší než počátek, určený obvyklou metodou DTA. Termoelektrometrická metoda dává možnost hodnotit reaktivitu oxidu Fe_2O_3 (resp. Cr_2O_3) vůči ZnO lépe než metoda diferenční termické analýzy.

Ú V O D

Pro přípravu keramických pigmentů typu $\text{Zn}-\text{Fe}-\text{Cr}$ (např. K 507, K 531 aj.) se vychází z oxidů ZnO , Fe_2O_3 a Cr_2O_3 . S ohledem na ekonomickou potřebu snížení dovozu surovin z kapitalistických států je třeba zkoumat možnost náhrady oxidu Fe_2O_3 firmy Bayer tuzemskými druhy pigmentových železitých červení. Tyto jednotlivé druhy červení (u nás vyráběných v Přerově — PřCHZ [1] a v Hrušově — závod Dukla) se však liší v řadě vlastností, zejména pak v teplotním oboru reakce se ZnO na Zn ferit, v kinetice této reakce i v barevném tónu hnědé barvy konečného pigmentu [2, 3]. V citovaných pracích byl prokázán úzký vztah mezi „reaktivitou“ oxidu Fe_2O_3 vůči oxidu ZnO a konečnými vlastnostmi (především barevností) pigmentu.

Tato reaktivita oxidu Fe_2O_3 vůči ZnO je komplexním obrazem oxidu jako suroviny a podmíněna řadou faktorů, zejména stavem krystalové mřížky, typem i množstvím mřížkových poruch.

Stav mřížky, poruchovost, vliv cizích příměsí apod. se odráží i v elektrické vodivosti látky a dalších dielektrických vlastnostech. Průběh reakce vzniku feritu je řízen difúzí iontů, nebo difúzí iontů a elektronů [4], její rychlost proto těsně souvisí s pohybem a vzrůstem mřížkových poruch. Lze se tedy domnívat, že zejména počátek této reakce bude indikován změnou elektrických vlastností systému oxidů Fe a Zn lépe než např. metodou diferenční termické analýzy.

Zněny v objemových a zejména povrchových částech zrn práškového oxidu souvisejí s dielektrickými ztrátami. Frekvenční závislosti těchto ztrát, popř. relativní permitivity dielektrika, tvořeného jednotlivými oxidy Fe_2O_3 nebo jejich reakčními směsami s oxidem ZnO , mohou proto rovněž přispět k charakterizaci suroviny — oxidu Fe_2O_3 .

EXPERIMENTÁLNÍ METODIKA

Jako oxid železitý byly pro měření používány tyto druhy:
 Bayferox 130 B (Bayer, NSR)
 termická červeně TP 303 — jemně mletý, povrchově neupravený pigmentový typ (PřCHZ)
 termická červeně TD 202 — velmi jemně mletý, povrchově anorganicky upravený disperzní typ (PřCHZ)
 srážená červeně Fepren DR 63 — (PřCHZ)
 termický oxid Fe_2O_3 pro ferity tvrdé (dále jen FT) (Hrušov)
 termická červeně HBS (Hrušov)
 železitá žluť Fepren Y (PřCHZ)
 železitá černě Fepren B (PřCHZ)

Další suroviny pro výrobu pigmentů uvedeného spinelového typu jsou: ZnO (BaL Košeca, šedá pečeť — ZnO nejm. 97 %) a Cr_2O_3 (GX — Bayer, NSR). Při měření výchozích nebo částečně zreagovaných směsí byl poměr ZnO : oxidu Fe_2O_3 nebo Cr_2O_3 molově 1 : 1, reakční směsi byly připravovány mokřím mletím směsí oxidů v kulovém mlýnku po dobu 20 hodin. Pro měření byly vzorky oxidů nebo částečně zreagovaných směsí připravovány lisováním tlakem 4 MPa na pastilky o průměru 32 mm a tloušťce cca 3,8 mm (měřeno přesně mikrometrem) a hmotnosti 5,5 g pro frekvenční měření nebo o průměru 15 mm a hmotnosti 0,4 g pro měření teplotních závislostí. Případné výpaly reakčních směsí byly prováděny v peci L 120 (Elektrobač Frankenhausen, NDR) na příslušnou teplotu s rychlostí ohřevu 5 K min^{-1} .

Měření frekvenčních závislostí kapacity a činitele dielektrických ztrát bylo prováděno na pastilkách o průměru 32 mm umístovaných mezi pozlacené elektrody přitlačované konstantní silou k sobě. Elektrody s pastilkou byly v kovovém uzavřeném bloku, temperovaném na teplotu 50 °C. Každá pastilka před měřením byla takto temperována 24–26 hodin, aby se odstranil vliv adsorbované vlhkosti. Měření kapacity (C) a činitele jakosti (Q) nebo ztrát ($\text{tg } \delta$) bylo prováděno Q-metrem TESLA BM 560. Rozsah měření — 50 kHz až 20 MHz, napětí při měření na vzorku je 500 mV. Po nastavení frekvence se změnou kapacity měrného kondenzátoru a při odpojeném měřeném objektu nalezneme rezonanční maximum; odečítá se kapacita C a na stupnici měřiče napětí Q_1 . Po připojení měřeného objektu se obdobně naleznou C_2 a Q_2 . Pro hodnoty měřeného objektu (kondenzátoru s měřeným dielektrikem) C_x a Q_x pak platí:

$$C_x = C_1 - C_2,$$

$$Q_x = \frac{(C_1 - C_2) Q_1 \cdot Q_2}{(Q_1 - Q_2)(C_1 + C_0)} = \frac{1}{\text{tg } \delta}, \quad (1)$$

C_0 je vlastní kapacita indukční cívky, připojené pro dosažení rezonančního maxima. Relativní permitivita ϵ_r je určena poměrem kapacit kondenzátoru s měřeným dielektrikem a se vzduchovým dielektrikem.

Při měření teplotních závislostí elektrického měrného odporu (ρ), resp. měrné vodivosti (σ) byl vzorek ve tvaru pastilky o průměru 15 mm umístěn mezi dvěma platinovými (a pozlacenými) elektrodami, přitlačovanými k sobě konstantní silou (pérem). Elektrody se vzorkem jsou v křemenné trubici, zasunutě do trubkově horizontální píčky, jejíž ohřev je ovládán zařízením Programik LP 829 (Chinoín MLR), rychlost ohřevu i chlazení byla volena 5 K min^{-1} . Termočlánek Pt—Pt Rh 1C pro měření teploty byl připájen zlatem na povrch jedné měřicí elektrody. Pro měření elektrického odporu byl použit poloautomatický RLC můstek TESLA BM 500

(měrný kmitočet $1 \text{ kHz} \pm 2\%$). Pro výpočet ρ , resp. σ byly hodnoty přepočteny s ohledem na plochu a přesnou tloušťku měřené pastilky.

Ze závislosti $\log \sigma$ na $1/T$ (K^{-1}) lze určovat směrnice přímkových částí závislosti a přepočítávat je podle vztahu [10]:

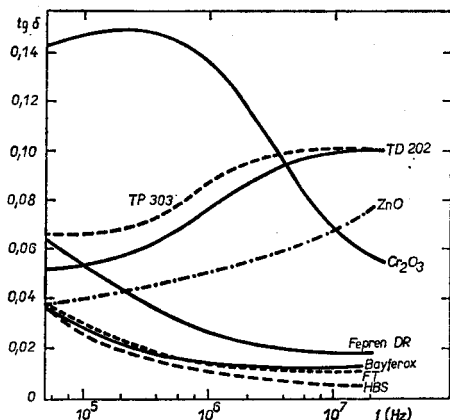
$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E}{2kT}\right), \quad (2)$$

$$E = -3,966 \cdot 10^{-4} \cdot \frac{\log \sigma_2 - \log \sigma_1}{T_2^{-1} - T_1^{-1}}, \quad (\text{eV}). \quad (3)$$

Číselný faktor zahrnuje přepočet dekadického logaritmu na přirozený a vyjádření Boltzmanovy konstanty v elektronvoltech.

VÝSLEDKY MĚŘENÍ

Závislosti činitele ztrát $\text{tg } \delta$ na kmitočtu měřicího napětí pro čisté oxidy Fe_2O_3 různé produkce jsou uvedeny na obr. 1. Obrázek 2 je příkladem kmitočtového průběhu činitele dielektrických ztrát u systému Fe_2O_3 (TP 303) + ZnO, kalcinovaného

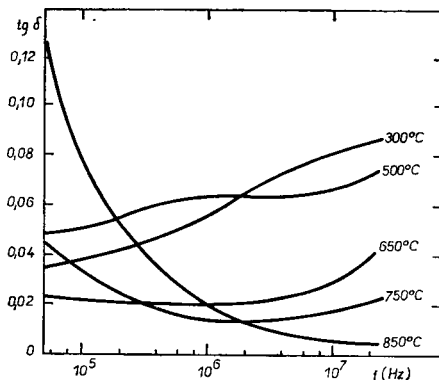


Obr. 1. Závislost ztrát $\text{tg } \delta$ na kmitočtu měřicího napětí pro jednotlivé čisté výchozí oxidy.

na různé teploty. Těmto kalcinačním teplotám odpovídá různý stupeň přeměny systému těchto oxidů na ferit ZnFe_2O_4 (v obr. 2 jde konkrétně o teploty $300-500-650-750$ a 850° , jimž odpovídají procenta zreagování $100 \cdot \alpha: 1-3,0-5,0-10,4$ a $97,8\%$).

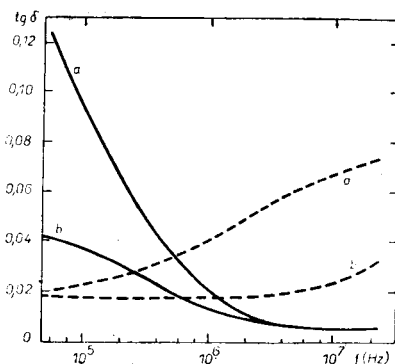
U samotných oxidů Fe_2O_3 (obr. 1) je patrné rozdílné chování oxidů Bayferox 130 B, HBS, FT, popř. Feprenu DR 63 a oxidů TP 303 a TD 202. První skupina oxidů je charakterizována klesajícím průběhem $\text{tg } \delta$ s rostoucím kmitočtem f a poměrně nízkými hodnotami činitele ztrát ($\text{tg } \delta \sim 0,02$), druhá skupina pak stoupající závislostí a vyššími hodnotami $\text{tg } \delta$ ($0,06-0,10$). Obdobný stoupající průběh závislosti $\text{tg } \delta$ na f má také oxid ZnO. U oxidu Cr_2O_3 se s rostoucím kmitočtem činitel ztrát snižuje.

Změny relativní permittivity jsou v závislosti na kmitočtu malé. U skupiny oxid Bayferox, HBS, FT a Fepren DR se s kmitočtem permittivity ϵ_r prakticky nemění u oxidů TD 202 a TP 303 nepatrně klesá.



Obr. 2. Závislost dielektrických ztrát $\text{tg } \delta$ na kmitočtu f pro částečně zreagované systémy $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (TP 303), mol. poměr oxidů v reakční směsi 1:1, teplota u křivky udává teplotu výpalu směsi.

U kmitočtových závislostí činitele ztrát $\text{tg } \delta$ systému Fe_2O_3 a ZnO dochází ke změně stoupání. Obr. 2 ukazuje situaci pro systém Fe_2O_3 (TP 303) a ZnO . Původní stoupající závislost u prakticky nezreagované směsi oxidů se postupně mění v prudce klesající křivku pro prakticky zreagovanou směs, tedy pro vzniklý zinečnatý ferit. Obdobné závislosti byly naměřeny u systému s oxidem Fe_2O_3 — TD 202. V případě ostatních druhů oxidu Fe_2O_3 jsou tyto závislosti více ploché (příkladem je obr. 3). Ve všech případech však kmitočtová závislost $\text{tg } \delta$ téměř zreagovaných směsí má strmě klesající průběh. V případě systému Cr_2O_3 a ZnO je tato závislost mírně klesající již u výchozí směsi.



Obr. 3. Závislost dielektrických ztrát $\text{tg } \delta$ na kmitočtu f pro výchozí směs (---) a pro směs vypálenou na teplotu 350°C (—). Systém $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (TD 202) (a) a $\text{ZnO} + \text{Fe}_2\text{O}_3$ (FT) (b)

Charakter těchto závislostí vede k představě o existenci extrému, jeho posunu na kmitočtové souřadnici i o změnách jeho velikosti. Relativní permitivita různě zreagovaných směsí mění svoji hodnotu; s rostoucím stupněm zreagování α postupně klesá. Vliv kmitočtu je zanedbatelný. Např. pro směs oxidu TP 303 a ZnO jsou hodnoty uvedeny v tab. I.

Tabulka I

Hodnoty relativní permitivity ϵ_r pro různě zreagované reakční směsi Fe_2O_3 (TP 303) + ZnO (mol. poměr 1 : 1)

Teplota kalcinace (°C)	Zreagování 100 · α (%)	ϵ_r pro f^*	
		10 ⁵ Hz	5 · 10 ⁶ Hz
300	1	9,2	8,2
500	3,0	8,7	7,4
650	5,0	7,2	6,7
750	10,4	4,9	4,3
850	97,8	4,0	3,6

*) Změřená kapacita prázdného měrného kondenzátoru byla $2,0 \pm 0,07$ pF.

Teplotní závislosti měrné vodivosti byly získány při rychlosti ohřevu nebo chlazení 5 K min⁻¹. Čisté oxidy vykazují zlom v lineární závislosti (teplota t_z), tzn., že se mění hodnota aktivační energie vodivosti (E_e — aktivační energie příměsové vodivosti, E_t — energie vlastní vodivosti). Určité rozdíly jsou i v hodnotě vodivosti σ . Tyto údaje shrnuje tabulka II.

Tabulka II

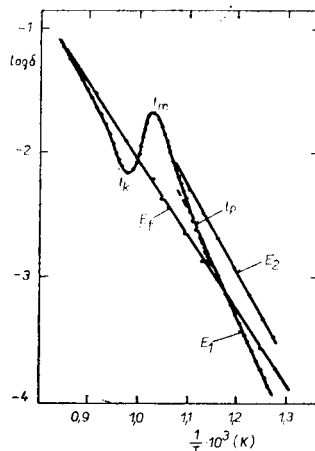
Elektrická vodivost oxidů; t_z — teplota zlomu lineární závislosti $\log \sigma \sim 1/T$,

E_e, E_t — aktivační energie příměsové, vlastní vodivosti,
 σ (440 °C) a (730 °C) (S m⁻¹) — měrná vodivost při 440 a 730 °C

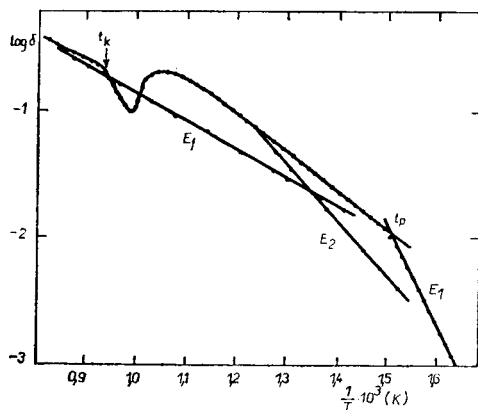
Oxid	t_z (°C)	E_e (eV)	E_t (eV)	$\sigma \cdot 10^6$ (440 °C)	$\sigma \cdot 10^3$ (730 °C)
Bayferox 130 B	550	2,4	3,0	26,3	15,5
TP 303	446	2,7	3,3	631	501
TD 202	505	2,7	3,3	162	355
FT	527	2,4	2,8	40,7	14,1
HBS	600	2,3	2,8	66,8	22,4
Fepren DR 63	527	2,2	3,3	240	295

Oxidy Bayferox 130 B, feritový oxid (FT) a červeň HBS mají nejnižší hodnoty vodivosti a relativně nižší i hodnoty aktivační energie vlastní vodivosti. Nízké hodnoty vodivosti svědčí o větší čistotě těchto oxidů. Naměřené hodnoty E se u všech druhů Fe_2O_3 pohybují od 2,8 do 3,3 eV. V literatuře [5] je uváděna hodnota 3,1 eV. Hodnota naměřená pro oxid ZnO souhlasila s hodnotou 3,2 eV uváděnou v literatuře [6].

V binárních soustavách oxidů Fe_2O_3 a ZnO probíhá při vyšších teplotách (nad $650\text{--}750\text{ }^\circ\text{C}$) reakce vedoucí ke vzniku Zn-feritu. Reakce je doprovázena vznikem vrstvy produktu, která je vysoce defektní a umožňuje tak difúzi iontů, resp. elektronů touto vrstvou. Lze předpokládat, že teplota počátku této reakce bude z této teplotní závislosti elektrické vodivosti zjistitelná citlivěji než např. při metodě DTA [2]. Příklad závislosti $\log \sigma$ na $1/T$ pro systémy s Fe_2O_3 ukazuje obr. 4. U demonstrovaneho systému TD 202 + ZnO jsou hodnoty $t_p = 632\text{ }^\circ\text{C}$, $t_m = 693\text{ }^\circ\text{C}$, $E_1 = 3,4\text{ eV}$, $E_f = 2,4\text{ eV}$. Aktivační energie vodivosti produktu, vzniklého zahřátím směsi až k teplotě $660\text{ }^\circ\text{C}$, je $E_2 = 2,9\text{ eV}$; jde tedy o částečně zreagovaný systém. Chemickou



Obr. 4. Závislost $\log \sigma$ na $1/T$ pro systém Fe_2O_3 (TD 202) + ZnO, mol. poměr oxidů 1 : 1. Vzestup (i sestup) teploty 5 K min^{-1} ; σ (S m^{-1}), T (K), t_p ($^\circ\text{C}$) — teplota počátku reakce, t_m — teplota maxima, $E_{1,2,f}$ — aktivační energie výchozí směsi oxidů, částečně zreagované soustavy ($\alpha = 0,03$), plně zreagované soustavy ($\alpha = 0,98$), tj. feritu; $E_1 > E_2 > E_f$.



Obr. 5. Závislost $\log \sigma$ na $1/T$ pro systém Cr_2O_3 + ZnO, mol. poměr oxidů 1 : 1, rychlost zvyšování (snížování) teploty 5 K min^{-1} , σ (S m^{-1}), T (K), t_p ($^\circ\text{C}$) — teplota počátku reakce, t_k — teplota konce reakce, $E_{1,2,f}$ — aktivační energie v eV směsi oxidů, částečně zreagované soustavy ($\alpha = 0,04$), plně zreagované soustavy ($\alpha = 0,99$), tj. ZnCr_2O_4 ; $E_1 > E_2 > E_f$.

analýzou zjištěný stupeň zreagování je přitom ještě velmi malý, $100 \cdot \alpha = 3,0\%$. Aktivační energie vzniklého feritu, odhadnutá ze spektrální závislosti odrazivosti, má hodnotu 2,6 eV, změřené hodnoty jsou v tab. III.

Tabulka III

Elektrická vodivost reakčních směsí; $E_{1,f}$ aktivační energie vodivosti směsi (1), produktu (f), σ (840 °C) — měrná vodivost při 840 °C, t_p — počátek reakce, určený ze zlomu v závislosti $\log \sigma$ na $1/T$, $t_{m,K}$ teplota podle obr. 4

Systém	E_1 (eV)	t_p (°C)	t_m (°C)	t_K (°C)	E_f (eV)	$\sigma \cdot 10^3$ (Sm ⁻¹) (840 °C)
Bayferox 130 B + ZnO	2,6	746	785	876	2,8	20,4
TP 303 + ZnO	3,4	600	703	808	2,4	72,0
TD 202 + ZnO	3,4	632	693	780	2,4	26,3
TF + ZnO	2,4	590	695	817	2,7	44,7
Fepren DR 63 + ZnO	2,4	580	679	780	2,5	100
Fepren Y + ZnO	2,4	585	630	758	2,5	95,5
Fepren B + ZnO	2,5	527	606	780	2,6	72,4
Cr ₂ O ₃ + ZnO	3,7	391	679	814	—	40,0

U oxidu chromitého jsou tyto závislosti trochu odlišné (obr. 5). Počátek reakce s oxidem ZnO se projevovat snížením hodnot vodivosti, a tedy i směrnice přímkové části závislosti má nižší hodnotu. Podobně jako u systému s Fe₂O₃ je i zde hodnota E_2 mezi hodnotami E_1 (výchozí směsi) a E_f (plně zreagované směsi). Lze tedy teplotu t_p označit opět za počátek reakce obou oxidů na spinel ZnCr₂O₄.

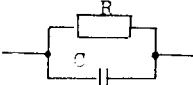
DISKUSE VÝSLEDKŮ A ZÁVĚR

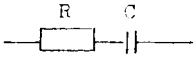
Měření provedená na samotných oxidech Fe₂O₃ ukazují na základě kmitočtové závislosti činitele dielektrických ztrát $\tan \delta$ na dvě skupiny oxidů Fe₂O₃. První, zahrnující oxidy Bayferox 130 B, HBS a feritový (FT), se vyznačuje nízkými hodnotami činitele ztrát, mírně klesajícími s rostoucí frekvencí. Do druhé skupiny lze zařadit oxidy TP 303 a TD 202 s vyššími hodnotami, mírně s frekvencí stoupajícími. Srážený oxid Fepren DR 63 je mezi oběma skupinami, blíže však k první.

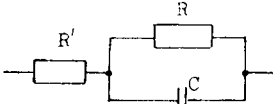
Těmto rozdílům v hodnotách činitele dielektrických ztrát odpovídají i vyšší měrné vodivosti oxidů druhé skupiny a naopak nižší hodnoty σ u skupiny první. Je to patrné z tab. II., porovnáme-li hodnoty σ (730 °C), tj. hodnoty vodivosti příslušné již do oblasti vlastní vodivosti.

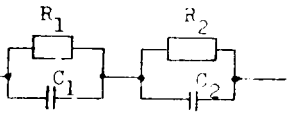
Jednotlivé oxidy železité ve směsi s oxidem ZnO při ohřevu reagují za vzniku Zn feritu. Kmitočtové závislosti činitele dielektrických ztrát se mění ve všech případech v strmě klesající. Příkladem je obr. 2 (systém Fe₂O₃ TP 303 + ZnO). Měřenému dielektriku lze přisoudit určité náhradní elektrické schéma, obvykle s paralelními členy R a C. Jednoduchý paralelní člen RC (a) na obr. 6 poskytuje závislost tangenty fázového úhlu $\tan \varphi$ stoupající monotonně s kmitočtem, $\tan \delta$ vzhledem ke vztahu $\tan \varphi = (\tan \delta)^{-1}$ má tedy klesající průběh. Jednoduchý sériový RC člen má průběh

opačný (obr. 6b). Naměřené závislosti $\text{tg } \delta$ však ukazují jak stoupající, tak i klesající průběh. Zřejmě tedy vyhovuje lépe schéma c) na obr. 6, které má extrém pro funkci $\text{tg } \delta$ a je vlastně zjednodušením schématu d) pro $C_1 \rightarrow 0$. Průběh závislosti $\text{tg } \varphi = (\text{tg } \delta)^{-1}$ pro několik konkrétních hodnot R' , R a C je na obr. 7, číselně jsou hodnoty

a)  $\text{tg } \delta = \frac{1}{\omega RC} = \frac{1}{\text{tg } \varphi}$

b)  $\text{tg } \delta = \omega RC$

c)  $\text{tg } \delta = \frac{(R + R') + \omega^2 R^2 R' C^2}{\omega R^2 C}$

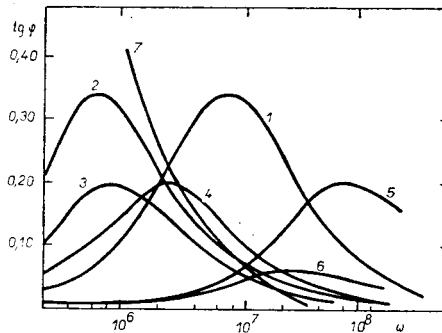
d) 
$$\text{tg } \delta = \frac{(R_1 + R_2) + \omega^2 (R_1^2 R_2 C_1^2 + R_1 R_2^2 C_2^2)}{\omega [(R_1^2 C_1 + R_2^2 C_2) + \omega^2 R_1 R_2^2 C_1 C_2 (C_1 + C_2)]}$$

$$= \frac{[1 + \omega^2 (\tau_1 + \tau_2) \tau - \tau_1 \tau_2]}{(\tau_1 + \tau_2 - \tau) \omega + \tau_1 \tau_2 \tau \omega^3}$$

$$\tau_1 = R_1 C_1; \quad \tau_2 = R_2 C_2;$$

$$\tau = \frac{R_1 \tau_2 + R_2 \tau_1}{R_1 + R_2}$$

Obr. 6. Příklad náhradních elektrických schémat měřeného dielektrika; $\text{tg } \delta$ — činitel ztrát, $\text{tg } \varphi$ — tangens fázového úhlu, úhlová frekvence je $\omega = 2\pi \cdot f$.



Obr. 7. Závislost $\text{tg } \varphi$ na frekvenci ω pro obvod c) z obr. 6. Čísla křivek jsou totožná s číslováním v tabulce IV.

$g \delta$ v tabulce IV. Odtud a stejně tak i ze vztahů pro kmitočet maxima funkce $\text{tg } \varphi$, esp. minima funkce $\text{tg } \delta$

$$\omega_m = \sqrt{\frac{R + R'}{R'R^2C^2}}, \quad (\text{tg } \varphi)_{\max} = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{R^2}{R'(R' + R)}}, \quad (4)$$

$$(\text{tg } \delta)_{\min} = 2 \frac{\sqrt{R'(R + R')}}{R} \begin{cases} \nearrow \frac{2R'}{R} & \text{pro } R' \gg R \\ \searrow 2 \sqrt{\frac{R'}{R}} & \text{pro } R \gg R' \end{cases} \quad (5)$$

Tabulka IV

Vypočtené hodnoty $\text{tg } \delta$ v závislosti na frekvenci ω , poloha a hodnoty extrému ω_m , $(\text{tg } \varphi)_{\max}$, $(\text{tg } \delta)_{\min}$ pro obvod s parametry R' a R v k Ω a C v pF (obr. 6c)

ω	Č. 1 $R' = 20$ $R = 20$ $C = 10$	Č. 2 20 20 100	Č. 3 400 200 10	Č. 4 100 50 10	Č. 5 4 2 10	Č. 6 40 5 10	Č. 7 200 400 10
$1 \cdot 10^5$	100	10,2	15,4	60	1500	1800	3,9
$2 \cdot 10^5$	50	5,4	8,3	30	750	900	2,3
$1 \cdot 10^6$	10,2	3,0	5,5	7	150	180	2,4
$2 \cdot 10^6$	5,4	4,5	8,7	5	75	91	4,2
$1 \cdot 10^7$	3,0	20,1	40,1	10,6	15,4	22	20
$2 \cdot 10^7$	4,5	40	80	20,3	8,3	17	40
$1 \cdot 10^8$	20,1	200	400	100	5,5	42	200
$2 \cdot 10^8$	40	400	800	200	8,7	81	400
ω_m	$7,1 \cdot 10^6$	$7,1 \cdot 10^5$	$6,1 \cdot 10^5$	$2,4 \cdot 10^6$	$6,1 \cdot 10^7$	$2,1 \cdot 10^7$	$4,3 \cdot 10^5$
$(\text{tg } \varphi)_m$	0,35	0,35	0,20	0,20	0,20	0,06	0,58
$(\text{tg } \delta)_m$	2,82	2,82	4,90	4,90	4,90	17,00	1,73

Pozn.: Čísla sloupců jsou shodná s číslováním křivek na obr. 7.

e vidět, že posun minima funkce $\text{tg } \delta$ s rostoucím stupněm zreagování α směrem : vyšším hodnotám $\omega_m = 2 \pi f_m$ a jeho prohloubení je způsobeno poklesem hodnot R' , R , C (především C , viz tab. I), a to tak, že R' klesá rychleji než R . Uvedené vztahy lze zjednodušit pro případy, že $R' \leq R$, vliv poměru R'/R nebo $\sqrt{R'/R}$ je však stejného smyslu. Vysvětlení lze hledat ve vzniku povrchové, vysoce defektní struktury vznikajícího produktu. Pak lze člen RC náhradního schématu přisuzovat amotě částic, zrn, odpor R' pak povrchovým stykovým oblastem.

Měření elektrické vodivosti reakčních směsí oxidů Fe_2O_3 a ZnO v závislosti na teplotě při rovnoměrném ohřevu nebo chlazení (5 K min^{-1}) poskytují hodnotu aktivační energie produktu — feritu. Tato hodnota se pro Zn ferit pohybovala v mezích 2,4–2,8 eV. Z hlediska hodnocení reaktivity různých druhů Fe_2O_3 vůči oxidu ZnO je významná možnost určení teploty „počátku reakce“ t_p téměř o 100°C níže, než je počátek exotermního píku na termogramu DTA. Rozdíly ukazuje tab. V. Nejmenší difference $t_1 - t_p$ je u oxidu Bayferox 130 B, tento oxid je podle kinetických měření reakce $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ z uvedených druhů Fe_2O_3 nejméně reaktivní

(reaguje nejpomaleji). Naopak Fepren B (železitá čern) je nejreaktivnější [3]. Abnormálně velký rozdíl u systému $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{ZnO}$ pravděpodobně souvisí se vznikem malého množství přechodného meziproduktu ZnCrO_4 při teplotách kolem $400\text{--}500^\circ\text{C}$ [7, 3].

Tabulka V

Srovnání teplot počátku reakcí vzniku spinelové sloučeniny ZnFe_2O_4 a ZnCr_2O_4 , zjištěných ze závislosti $\log \sigma$ na $1/T$ a z termogramů DTA.

t_p ($^\circ\text{C}$) — teplota počátku z elektrovodivostních měření, t_1 a

t_0 ($^\circ\text{C}$) — teplota počátku DTA píku a teplota extrapolovaného bodu nástupu

Systém	DTA		t_p ($^\circ\text{C}$)	rozdíl $t_1 - t_p$
	t_1 ($^\circ\text{C}$)	t_0 ($^\circ\text{C}$)		
ZnO + Bayferox 130B	780	790	746	34
ZnO + TD 202	728	750	632	96
ZnO + TP 303	690	710	600	90
ZnO + FT	680	695	590	90
ZnO + Fepren DR 63	665	690	580	85
ZnO + Fepren Y	660	665	585	75
ZnO + Fepren B	660	660	527	133
ZnO + Cr_2O_3 (GX)	650	650	391	259

Tato konduktometrická termická analýza citlivě indikuje změny ve struktuře reagujících komponent, související s její defektností, a tedy i změnou vodivosti zrn polykrystalického materiálu. V práci [3] je ukázáno, že s výslednou barevností spinelového pigmentu nejlépe koreluje reaktivita Fe_2O_3 , vyjadřovaná právě těmito teplotami počátku reakce t_p , získanými touto konduktometrickou metodou.

V této souvislosti jsou zajímavé i výsledky měření reaktivity metodou emanační termické analýzy [8]. Povrchová aktivace reakční směsi oxidů Fe_2O_3 a ZnO způsobuje výrazné zvýšení emanační schopnosti související s povrchovými změnami zrn při teplotách ještě nižších — cca $300\text{--}500^\circ\text{C}$. Lze tedy reaktivitu určité suroviny např. Fe_2O_3 vůči oxidu ZnO , posuzovat třemi termoanalytickými metodami — DTA [3], konduktometrií a konečně emanační termickou analýzou [8]. Klasické neizotermní kinetické křivky, tj. závislosti stupně proreagování α na teplotě [3] jeví výrazný růst hodnot $\alpha(T)$ nad teploty T_0 , prakticky totožné s teplotami t nebo t_0 na termogramech DTA. Stupeň zreagování při této teplotě T_0 je obvykle ještě nízký $\alpha = 0,03\text{--}0,05$, při vyšších teplotách prudce vzrůstá. Metoda konduktometrie tedy zachycuje děje probíhající při značně nižších teplotách, související se zvýšenou difúzí iontů, nebo elektronů a tedy i počátečním stadiem reakce.

Literatura

- [1] Rumíšek P.: *Železité pigmenty FEPREN*. Propag. materiál PČCHZ (1979).
- [2] Šolc Z., Trojan M., Kuchler M.: celost. seminář „Metody charakterizace anorg. práškových materiálů“, Pohořelice 4.—5. září 1984.
- [3] Šolc Z., Trojan M., Prokopová H.: Chem. průmysl, 35/60, 121 (1985)
- [4] Tretjakov Ju. D.: *Tverdofaznyje reakcii*. Moskva, Izd. Chimija, 1978.
- [5] Krupička S.: *Fyzika feritů a příbuzných magnetických oxidů*. ČSAV, Praha 1969, kap. 7
- [6] Kröger F. A.: *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland Publ. Comp., Amsterdam 1964, str. 691.

- [7] Ishii T., Furnichi R., Hara Y.: J. Thermal. Analysis 11, 71 (1977).
 [8] Balek V.: Silikáty 26, 147—191 (1984), str. 187.
 [9] Poljak F.: Dielektriká, izolanty. Vyd. techn. a ekon. lit., Alfa, Bratislava 1983, str. 85, 86.
 [10] Dekker A. J.: Fyzika pevných látek. Academia, Nakladatelství CSAV, Praha 1966, kap. 12.

ВОЗМОЖНОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ТЕРМОЭЛЕКТРОМЕТРИИ ДЛЯ ОЦЕНКИ СЫРЬЯ — ОКСИДОВ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫХ ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ ШПИНЕЛЬНЫХ ПИГМЕНТОВ

Зденек Шольц, Мирослав Троян, Мирослав Покорны

Химико-технологический институт, 532 10 Пардубице

Приготовление керамических пигментов шпинельного типа соновывается на смеси оксидов, напр. ZnO, Fe₂O₃ и Cr₂O₃. В результате их обжига получается смешительная шпинель, в данном случае Zn(Fe_{1+x}Cr_{1-x})₂O₄.

Пигменты приводимого типа (в большинстве случаев речь идет о оттенках коричневого цвета) нашли широкое использование. Для характеристики сырья — оксидов можно использовать даже метод измерения электрических свойств. Это показывается на примере оксидов Fe₂O₃ (8 видов выпускаемых красных пигментов), ZnO и Cr₂O₃ и их смесей, частично прореагированных в шпинельный продукт. У этих систем измеряли при температуре 50 °C частотные зависимости коэффициента потерь (tg δ) и диэлектрической проницаемости (ε_r) и зависимость электрической проводимости σ от температуры в течение управляемого по программе нагрева или охлаждения.

Диэлектрик, образуемый приводимыми оксидами или разным образом прореагированными смесями ZnO, Fe₂O₃ и ZnFe₂O₄ и ZnO, Cr₂O₃, ZnCr₂O₄, устраивает запасная схема сопротивления R', с серийным включением с параллельной цепью R, C (рис. 1, 2, 3, 6, 7). Изменение хода зависимости tg δ от частоты с растущей степенью прореагирования смеси связана именно с понижением величин R' и C. В зависимости от tg δ ~ f можно оксиды подразделить в несколько групп.

На основании неизотермических измерений электрической проводимости σ можно получить зависимость log σ ~ 1/T, с помощью которой можно определить энергию активации проводимости. Отдельные оксиды отличаются по величинам приводимой энергии, а именно по величинам проводимости (табл. II). Особенно пригодны эти зависимости у реакционных смесей, так как в области хода реакции дают экстремум, в результате чего можно точно определить температуру начала реакции (рис. 4, 5 и табл. III). Эти температуры начала t_p у измеряемых систем ZnO + Fe₂O₃ и ZnO + Cr₂O₃ на 100 и больше °C ниже, чем температуры начала экзотермических эффектов при дифференциальном термическом анализе (табл. V). Следовательно, с помощью термоэлектронетрического метода определяется гораздо чувствительнее начало и ход реакции по сравнению с ДТА, так как он устанавливает процессы, протекающие в поверхностных слоях зерен порошкового сырья.

Рис. 1. Зависимость потерь tg δ от частотности измеряющей напряжение для отдельных чистых исходных оксидов.

Рис. 2. Зависимость диэлектрических потерь tg δ от частотности f для частично прореагированных систем ZnO + Fe₂O₃ (TP 303), молярное отношение оксидов в реакционной смеси 1 : 1, температура у кривой определяет температуру обжига смеси.

Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь tg δ от частотности f для исходной смеси (- - -) и для смеси, обжигаемой до температуры 850 °C (—). Система ZnO + Fe₂O₃ (TD 202) (a) и ZnO + Fe₂O₃ (FT) (b).

Рис. 4. Зависимость log σ от 1/T для системы Fe₂O₃ (TD 202) + ZnO, мол. отношение оксидов 1 : 1. Подъем (и падение) температуры 5 K мин⁻¹, σ [S m⁻¹], T(K), t_p (°C) — температура начала реакции, t_m — температура максимума, E_{1, 2, r} — энергия активации исходной смеси оксидов, частично прореагированные системы (α = 0,03), полностью прореагированные системы (α = 0,98), т. е. феррита; E₁ > E₂ > E_f.

Рис. 5. Зависимость log σ от 1/T для системы Cr₂O₃ + ZnO, мол. отношение оксидов 1 : 1, скорость повышения (понижения) температуры 5 K мин⁻¹, σ (S m⁻¹), T(K),

t_p (°C) — температура начала реакции, t_k — температура конца реакции, $E_{1,2,f}$ — энергия активации в эВ смеси оксидов, частично прореагированные системы ($\alpha = 0,04$), полностью прореагированные системы ($\alpha = 0,99$), т. е. $ZnCr_2O_4$; $E_1 > E_2 > E_f$.

Рис. 6. Примеры запасных электрических схем измеряемого диэлектрика; $\operatorname{tg} \delta$ — коэффициент потерь, $\operatorname{tg} \varphi$ — тангенс фазового угла, угловая частота $\omega = 2\pi \cdot f$.

Рис. 7. Зависимость $\operatorname{tg} \varphi$ от частоты ω для цепи с) из рис. 6. Обозначение кривых совпадает с обозначением в таблице IV.

APPLICATION POSSIBILITIES FOR THERMOELECTROMETRY IN THE EVALUATION OF RAW MATERIALS — OXIDES FOR THE PREPARATION OF CERAMIC SPINEL PIGMENTS

Zdeněk Šolc, Miroslav Trojan, Miroslav Pokorný

Institute of Chemical Technology, 532 10 Pardubice

Ceramic pigments of the spinel type are prepared from a mixture of oxides, e.g., ZnO , Fe_2O_3 and Cr_2O_3 . Their firing produces a mixed spinel, in this instance $Zn(Fe_{1+x}Cr_{1-x})O_4$.

Pigments of this type (mostly in shades of brown) find considerable application. The methods based on measurement of electrical properties can be used to characterize the raw materials, i.e. the oxides. This has been demonstrated on the example of Fe_2O_3 (8 types of red pigments), ZnO and Cr_2O_3 and their mixtures, partly reacted to a spinel product. The method was based on measuring the frequency dependence of the loss factor ($\tan \delta$) and relative permittivity (ϵ_r) at 50 °C, and the temperature dependence of electrical conductivity σ in the course of program-controlled heating or cooling.

The dielectric consisting of the oxides or of mixtures of ZnO , Fe_2O_3 and $ZnFe_2O_4$ and ZnO , Cr_2O_3 , $ZnCr_2O_4$, reacted to various degrees, obviously suits well the role of resistance R' connected in series with the parallel circuit R, C (Figs. 1, 2, 3, 6, 7). The change in the course of $\tan \delta$ vs. frequency with increasing degree of conversion is related, above all, to a decrease of the R' and C values. According to the $\tan \delta$ vs. f relationship, the oxides can be divided into several groups.

Non-isothermic measurements of electrical conductivity provide the dependence of $\log \sigma$ on $1/T$, which allows the conductivity activation energy to be determined. The individual oxides differ in the values of this energy and particularly in the conductivity values (Table II). The relationships are especially useful with reaction mixtures, as they show a peak in the region where the reaction occurs, thus permitting the reaction onset temperature to be established accurately (Figs. 4, 5 and Table III). With the systems $ZnO + Fe_2O_3$ and $ZnO + Cr_2O_3$, these onset temperatures, t_p , are lower by 100 °C and more than those of the beginning of exothermic effects in differential thermal analysis (Table V). The thermoelectric method is therefore capable of indicating much more sensitively the beginning and the course of the reaction compared to the DTA, as the former already responds to processes taking place in the surface layers of the powdered raw material grains.

Fig. 1. Loss factor $\tan \delta$ vs. measuring voltage frequency for the individual pure initial oxides.

Fig. 2. Dielectric losses, $\tan \delta$, vs. frequency f for partially reacted systems $ZnO + Fe_2O_3$ (TP 303), molar ratio of oxides in the reaction mixture 1 : 1; the temperature at the curve specifies the mixture firing temperature.

Fig. 3. Dielectric losses, $\tan \delta$, vs. frequency f for the initial mixture (— — —) and for the mixture fired at 850 °C (—). The system $ZnO + Fe_2O_3$ (TD 202) (a) and $ZnO + Fe_2O_3$ (FT) (b).

Fig. 4. $\log \sigma$ vs. $1/T$ for the system Fe_2O_3 (TD 202) + ZnO , molar ratio of the oxides 1 : 1. Heating (and cooling) rate $5K \text{ min}^{-1}$; σ ($S \text{ m}^{-1}$), T (K), t_p (°C) — reaction onset temperature, t_m — peak temperature, $E_{1,2,f}$ — activation energy in eV of the mixture of oxides, partially reacted system ($\alpha = 0.03$), fully reacted system ($\alpha = 0.98$), i.e. ferrite; $E_1 > E_2 > E_f$.

Fig. 5. $\log \sigma$ vs. $1/T$ for the system $Cr_2O_3 + ZnO$, molar ratio 1 : 1, heating (cooling) rate $5 K \text{ min}^{-1}$, σ ($S \text{ m}^{-1}$), T (K), t_p (°C) — reaction onset temperature, t_k — reaction end temperature, $E_{1,2,f}$ — activation energy in eV of the mixture of oxides, partially reacted systems ($\alpha = 0,04$), fully reacted systems ($\alpha = 0,99$), i.e. $ZnCr_2O_4$; $E_1 > E_2 > E_f$.

Fig. 6. Examples of equivalent electrical diagrams of the dielectrics being measured; $\tan \delta$ — loss factor, $\tan \varphi$ — phase angle tangens, angular frequency $\omega = 2\pi f$.

Fig. 7. $\tan \varphi$ vs. frequency ω for circuit c) in Fig. 6. The curve numbers are identical with those in Table IV.