

Fázový diagram sústavy $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO}$

I. KAPRÁLIK

*Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied,
Bratislava*

Metódou termickej analýzy, metódou pozvoľného zahrievania vzoriek do teploty likvidus a metódou náhleho ochladenia preštudovala sa sústava $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ a zostrojil sa jej fázový diagram. Röntgenovou fázovou analýzou sa overovalo fázové zloženie a stanovili sa oblasti existencie prítomných kryštalických fáz. Zistilo sa, že ide o jednoduchú dvojjložkovú sústavu s eutektikom o zložení 90,7 % váh. $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ a 9,3 % váh. MgO. Teplota eutektickej kryštalizácie je $1374 \pm 5^\circ\text{C}$.

Doteraz sa nevenovala dostatočná pozornosť rovnovážnej interakcii kyslíčnikov CaO, MgO a Fe_2O_3 , dôležitých z hľadiska výroby zásaditých žiaruvzdorných materiálov, ktoré sú zložkami fázového diagramu sústavy $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3$. Sústavy zodpovedajúce stranám koncentračného trojuholníka sledovali sa už v skorších prácach [1—7] a spresnili sa v poslednom období [8—12]. Na rozdiel od sústavy CaO—MgO rovnovážne vzťahy v sústave $\text{CaO—Fe}_2\text{O}_3$ a $\text{MgO—Fe}_2\text{O}_3$ sú podstatne zložitejšie vzhľadom na termickú disociáciu Fe_2O_3 pri vyšších teplotách [13—20]. Tieto sústavy nemajú charakter dvojjložkových sústav. Podobné pomery možno očakávať aj v sústave $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3$.

V prvých prácach [21, 22] zobrazuje sa v sústave $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3$ orientačný fázový diagram povrchu likvidus a nepredpokladá sa existencia ternárnej zlúčeniny. W. F. Ford a J. White [23] za účelom štúdia rozpustnosti magnezitu a dolomitu v bázičských troskách zostrojili v sústave izotermy v rozsahu $1700\text{—}2000^\circ\text{C}$ za predpokladu, že teplota klesá pozdĺž hypotetickej čiary sekundárnej kryštalizácie lineárne. V poslednom čase V. A. Bron [24] sledoval vplyv vyžíhaného a nevyžíhaného periklasu (s usporiadanou a menej usporiadanou štruktúrou) na priebeh jeho spekania pri 1600°C v sústave CaO—MgO , $\text{MgO—Fe}_2\text{O}_3$ a v koncentračnej oblasti vrcholu MgO sústavy $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3$.

Práca je zameraná na štúdium kvázibinárnej sústavy $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO}$, ktorá je dôležitá pre ďalšie systematické štúdium rovnovážnych podmienok v sústave $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3$.

Experimentálna časť

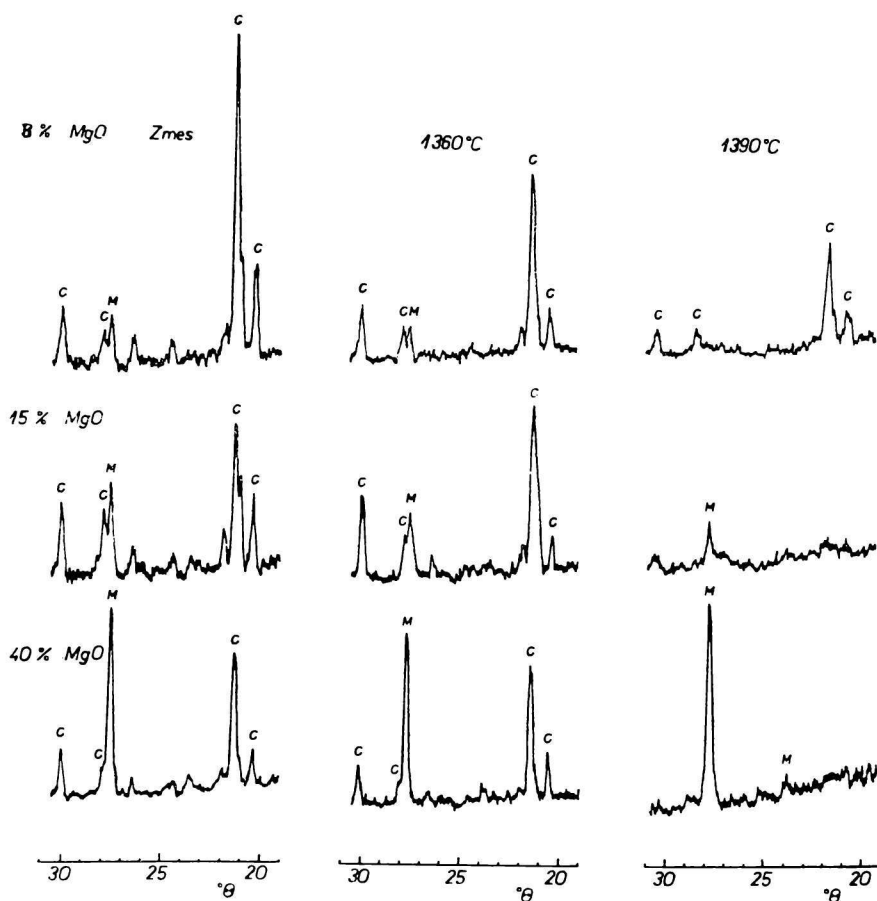
Chemikálie

Na prípravu vzoriek slúžili východiskové látky $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ a MgO, ktoré sa navažovali v požadovaných váhových pomeroch a zmesi sa potom dôkladne homogenizovali asi 30 minút v alkoholovej suspenzii v achátovej miske. Zlúčenina $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ sa pripravila

syntézou z CaCO_3 a Fe_2O_3 a jej identita sa potvrdila röntgenovou a chemickou analýzou. Použil sa CaCO_3 p. a. sušený 12 hodín pri 380°C , Fe_2O_3 p. a. sušený 12 hodín pri 400°C a MgO p. a. žihany 24 hodín pri 1350°C .

Zariadenie a metóda

Teploty primárnej kryštalizácie vzoriek v koncentračnej oblasti 0—55 % váh. MgO sa stanovili vo vertikálnej rúrkovej silitovej peci až do teploty 1450°C metódou termickej analýzy. Pre vyššie teploty sa použila metóda pozvoľného zahrievania valčekov $\varnothing 1,5 \times 6 \text{ mm}$ vo volfrámovej vákuovej mikropiecke do teploty likvidus [25]. V teplotnom intervale do 1450°C sa na meranie EMN použil Pt/PtRh termočlánok, kalibrovaný na body



Obr. 1. Difrakčný záznam kryštalických fáz: C — $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, M — MgO .

a) 8 % MgO v pôvodnej zmesi pri 1360°C a pri 1390°C ; b) 15 % MgO v pôvodnej zmesi pri 1360°C a pri 1390°C ; c) 40 % MgO v pôvodnej zmesi pri 1360°C a pri 1390°C .

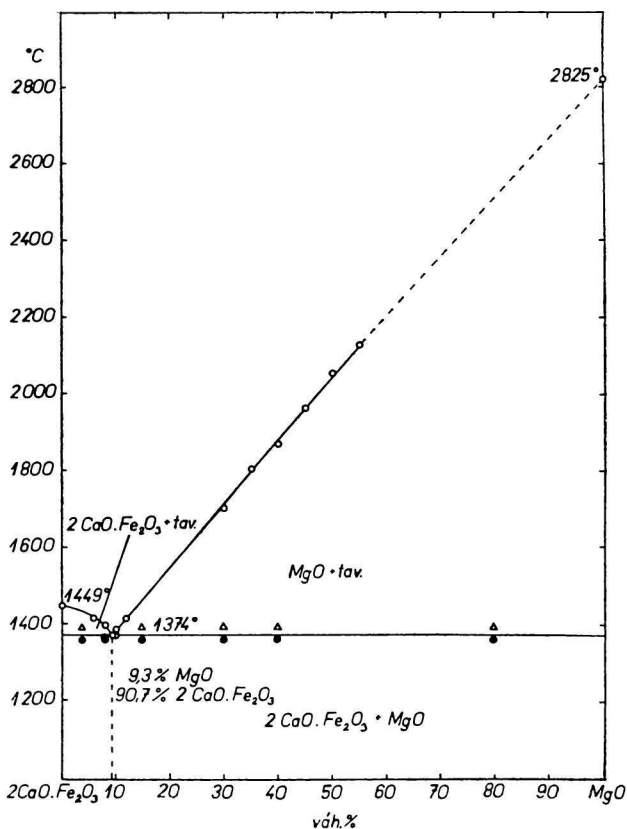
topenia K_2SO_4 1069 °C, $CaO \cdot MgO \cdot 2SiO_2$ 1391 °C a $CaO \cdot SiO_2$ 1544 °C. Pri metóde pozvoľného zahrievania odčítavali sa teploty bodov tavenia vzoriek z kalibračnej krivky, zostrojenej na základe bodov topenia čistých kovov (Ni, Pd, Pt a Rh) v závislosti od elektrického napätia, ako aj merania optickým pyrometrom (presnosť merania $\pm 15-20$ °C).

Solidus sa stanovil röntgenovou analýzou kryštalických fáz v malých vzorkách, rýchlo chladených. Rovnovážne stavy sa izotermicky ustalovali vo vzorkách (4, 8, 15, 30, 40 a 80 % váh. MgO) nad teplotou a pod teplotou eutektickej kryštalizácie vo vertikálnej peci s PtRh-30 vinutím jednu hodinu pri teplote 1390 °C, resp. 2 až 4 hodiny pri 1360 °C. Fázové zloženie niektorých vzoriek je zrejmé z difrakčných záznamov na obr. 1.

Diskusia

Koncentračná úsečka sústavy $2CaO \cdot Fe_2O_3 - MgO$ je totožná s priamkovým rezom koncentračným trojuholníkom $CaO - MgO - Fe_2O_3$, vedeným vrcholom MgO a figuratívnym bodom zlúčeniny $2CaO \cdot Fe_2O_3$.

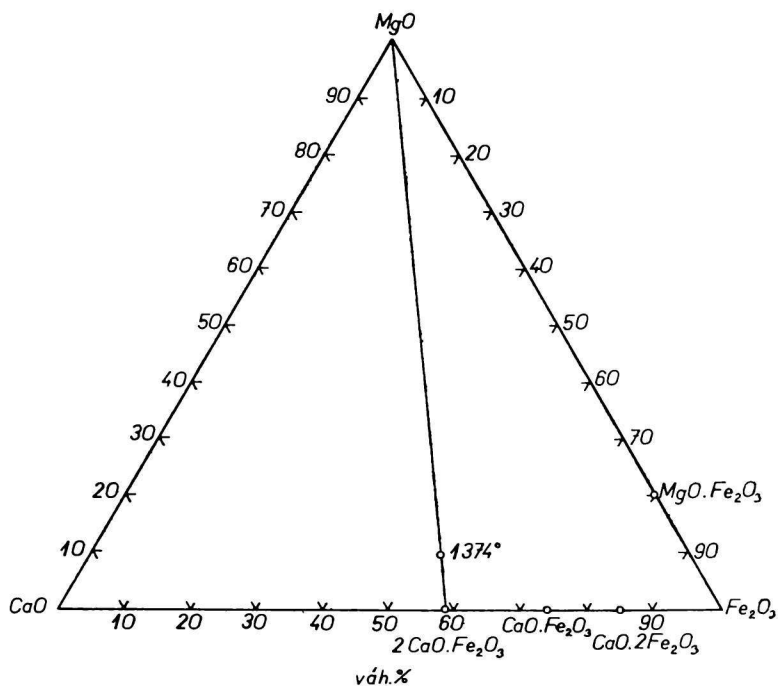
Na základe meraných hodnôt sa zostrojil fázový diagram sústavy



Obr. 2. Fázový diagram sústavy $2CaO \cdot Fe_2O_3 - MgO$. \triangle figuratívne body zmesí pri 1390 °C; \bullet figuratívne body zmesí pri 1360 °C; \circ figuratívne body zmesí na krivke likvidus.

$2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ (obr. 2). Z fázového diagramu je zrejmé, že ide o jednoduchú eutektickú sústavu. Dve krivky likvidus sa pretínajú v eutektickom bode sústavy o zložení 90,7 % váh. $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, 9,3 % váh. MgO a teplote eutektickej kryštalizácie $1374 \pm 5^\circ\text{C}$ a vymedzujú oblasť koexistencie taveniny s kryštalickou fázou $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ a oblasť koexistencie taveniny s kryštalickou fázou MgO. Pod eutektikálou sa nachádza oblasť koexistencie dvoch tuhých fáz $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ a MgO. Jednotlivé kryštalické fázy v zodpovedajúcich oblastiach sa stanovili röntgenovou fázovou analýzou v malých rýchlo chladených vzorkách (obr. 3).

Vznik FeO prípadnou termickou disociáciou Fe_2O_3 na nižší oxidačný stupeň za daných podmienok a obsahu CaO v sústave $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO}$ nemôže vplývať na výsledky merania. Podľa [11, 13—15] prítomnosť CaO v kvapalnej fáze má stabilizačný účinok na Fe^{3+} , ktorý so zvyšujúcou koncentráciou CaO silne vzrastá. Pre koncentrácie 20 % váh. CaO a vyššie je obsah Fe^{2+} v kvapalnej fáze veľmi malý a teploty likvidus sa podstatne znižujú. V rozsahu koncentrácií 24—42 % váh. CaO v sústave $\text{CaO—Fe}_2\text{O}_3$ je stabilnou kryštalickou fázou $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ [11].



Obr. 3. Rez koncentračným trojuholníkom sústavy $\text{CaO—MgO—Fe}_2\text{O}_3$, zodpovedajúci sústave $2\text{CaO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3\text{—MgO}$.

Vzhľadom na vysoké teploty primárnej kryštalizácie v oblasti vyšších koncentrácií než 55 % váh. MgO sa priebeh čiary likvidus nestanovoval, avšak výsledky röntgenovej fázovej analýzy izotermne ustálených a rýchlo ochladených vzoriek pri teplote 1360, 1390 a 1800 °C o rovnakom zložení 80 % váh. MgO nasvedčujú tomu, že v tejto oblasti nevzniká nová zlúčenina.

Sledovaný rez rozdeľuje sústavu CaO—MgO—Fe₂O₃ na dve jednoduchšie trojzložkové sústavy: CaO—2CaO . Fe₂O₃—MgO a 2CaO . Fe₂O₃—MgO—Fe₂O₃, ktorých štúdium ukáže na rovnovážne vzťahy medzi kyslíčnikmi CaO, MgO a Fe₂O₃.

ДИАГРАММА СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ 2CaO . Fe₂O₃—MgO

И. Капралик

Институт неорганической химии Словацкой академии наук,
Братислава

Термическим анализом, методом постепенного нагревания образцов до температуры ликвидус и методом резкого охлаждения изучалась система 2CaO . Fe₂O₃—MgO и была построена ее диаграмма состояния. Рентгеновским фазовым анализом проверялся состав фаз и определялись области присутствующих кристаллических фаз. Нашли, что это простая двухкомпонентная система с эвтектикой, состоящей из 90,7 % *вес.* 2CaO . Fe₂O₃ и 9,3 % *вес.* MgO. Температура эвтектической кристаллизации 1374 ± 5°.

Preložila T. Dillingrová

PHASENDIAGRAMM DES SYSTEMS 2CaO . Fe₂O₃—MgO

I. Kaprálik

Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,
Bratislava

Mit Hilfe der thermischen Analyse, der Methode der allmählichen Erhitzung von Proben zur Liquidus — Temperatur und mittels der Abschreckungsmethode wurde das System 2CaO . Fe₂O₃—MgO untersucht und dessen Phasendiagramm konstruiert. Durch die Röntgen-Phasenanalyse wurde die Phasenzusammensetzung nachgeprüft, und es wurden die Existenzgebiete anwesender kristallinen Phasen bestimmt. Es konnte festgestellt werden, daß es sich um ein einfaches Zweikomponentensystem handelt, u. zw. mit einer Zusammensetzung von 90,7 % Gew. 2CaO . Fe₂O₃ und 9,3 % Gew. MgO. Die Temperatur der eutektischen Kristallisation beträgt 1374 ± 5 °C.

Preložil M. Liška

LITERATÚRA

1. Rankin G. A., Merwin H. E., *J. Am. Chem. Soc.* **38**, 568 (1916); *Ceram. Abstr.* **16**, 313 (1937).
2. Ford W. F., White J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **48**, 417 (1949).
3. Trojer F., Konopický K., *Radex Rundschau* **4**, 161 (1949).
4. Sosman R. B., Merwin H. E., *J. Wash. Acad. Sci.* **6**, 532 (1916).
5. Tavaschi B., *Ann. chim. appl.* **26**, 291 (1936).
6. Swayze M. A., *Am. J. Sci.* **244**, 1, 65 (1946).
7. Roberts H. S., Merwin H. E., *Am. J. Sci.* **21**, 145 (1931); *Ceram. Abstr.* **11**, 202 (1932).
8. Doman R. C., Barr J. B., Mc Nally R. N., Alper A. M., *J. Am. Ceram. Soc.* **46**, 313 (1963).
9. Edström J. O., *Jernkontorets Ann.* **140**, 101 (1956); *Ceram. Abstr.* **39**, 177c (1956).
10. Batti P., *Chim. e ind.* **38**, 864 (1956); *Ceram. Abstr.* **40**, 48f (1957).
11. Philips B., Muan A., *J. Am. Ceram. Soc.* **41**, 445 (1958).
12. Philips B., Somiya S., Muan A., *J. Am. Ceram. Soc.* **44**, 167 (1961).
13. Darken L. S., Gurry R. W., *J. Am. Ceram. Soc.* **67**, 1398 (1945).
14. Darken L. S., Gurry R. W., *J. Am. Ceram. Soc.* **68**, 798 (1946).
15. Gurry R. W., Darken L. S., *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 3906 (1950).
16. Woodhouse D., White J., *Trans. Brit. Ceram. Soc.* **54**, 333 (1955).
17. Brynestad J., Flood H., *Z. Elektrochem.* **62**, 953 (1958).
18. Muan A., *Am. J. Sci.* **256**, 171 (1958).
19. Blackman L. C. F., *J. Am. Ceram. Soc.* **42**, 143 (1959).
20. Paladino A. E., *J. Am. Ceram. Soc.* **43**, 183 (1960).
21. Hay R., White J., *W. Scotland Iron and Steel Inst. J.* **47**, 87 (1940); Moorey G. W., *Geol. Surv. Prof. Pap.* (Washington) **1964**, 440 — L.
22. Rait J. R., *Iron and Steel* **22**, 189, 289, 493, 623 (1949); Moorey G. W., *Geol. Surv. Prof. Pap.* (Washington) **1964**, 440 — L.
23. Ford W. F., White J., *The Refractories J.* **34**, 171 (1958).
24. Bron V. A., *Trudy instituta ogneporov* (Leningrad) **29**, 90 (1960).
25. Kanclíř E., *Silikáty* **6**, 203 (1962).

Do redakcie došlo 4. 9. 1965
V revidovanej podobe 2. 3. 1966

Adresa autora:

Inž. Ivan Kaprálik, Ústav anorganickej chémie SAV, Bratislava, Dúbravská cesta.