

Določitev kalcijevih kromatov $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ z rentgensko difrakcijo, optičnim in elektronskim mikroskopom

Determination of Calcium Chromates $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ and $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ with Powder Diffraction, Optical and Electron Microscope

Bole M.¹, B. Mirtič, FNT Oddelek za montanistiko, Ljubljana

Sintetizirali smo kalcijeve kromate $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, ki nastajajo pri reakciji CaO s Cr_2O_3 pri različnih temperaturah. Mineralne faze smo dokazali z metodo rentgenske difrakcije. Z optičnim mikroskopom smo v odsevni polarizirani svetlobi ugotovili, da imata fazi $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ manjšo odsevno sposobnost ter odpornost na jedkanje s HCl kot $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$. V presevani polarizirani svetlobi se minerali po optičnih lastnostih bistveno ne razlikujejo, opazujemo pa lahko vpliv temperature žganja na velikost mineralnih zrn. Z vrstičnim elektronskim mikroskopom smo ugotovili, da se mineralne faze ločijo tudi po morfologiji zrn.

Ključne besede: kalcijevi kromati

Calcium chromates $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ and $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, that form in the reaction of CaO with Cr_2O_3 at different temperatures have been synthesised. Mineral phases formed have been identified by means of x-ray powder diffraction. Phases were investigated with optical microscope. In reflected polarized light $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ is brighter than $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ and $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$ and it is also more resistant to HCl . In thin sections mineral phases do not differ significantly, but the influence of firing temperature on crystal size is obvious. Scanning electron microscopy showed that mineral phases differ by morphology.

Key words: calcium chromates

1. Uvod

Kalcijevi kromati nastajajo med drugim tudi v pečeh za žganje cementnega klinkerja pri reakciji kroma, ki izpareva iz ognjeodporne obloge peči, s prostim apnom iz surovine za klinker. Vgrajujejo se v minerale cementnega klinkerja in značilno vplivajo na njihove vezivne lastnosti. Fazni sistem $\text{CaO}-\text{Cr}_2\text{O}_3$ v oksidacijski atmosferi je obravnavalo več avtorjev¹⁻⁴, vendar se njihove določitve mineralnih faz, ki nastajajo pri določeni temperaturi, precej razlikujejo predvsem v delu sistema, kjer je CaO v prebitku. Mineralnim fazam $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, ki nastajajo v tem delu sistema, je bila določena kristalna struktura⁴⁻¹¹, nekatere optične lastnosti pa so jim določili le Ford & al.¹, Vasenin¹² in Mirtičeva¹³.

2. Priprava vzorcev

Iz kemijsko čistih vhodnih komponent CaCO_3 in Cr_2O_3 smo pri različnih temperaturah žganja sintetizirali kalcijeve kromate. Molska razmerja in temperature, pri katerih so bili vzorci pripravljani, so podani v tabeli 1. Nastale mineralne faze smo

identificirali z metodo rentgenske difrakcije. Pogoji nastanka faz se ujemajo z literaturnimi podatki¹.

Tabela 1: Molska razmerja in temperature sintetiziranja vzorcev

Molsko razmerje $\text{CaO}:\text{Cr}_2\text{O}_3$	10:3	3:1
T = 930°C	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$	
T = 1000°C		$\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$
T = 1200°C	$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$	

3. Preiskave z optičnim in elektronskim mikroskopom

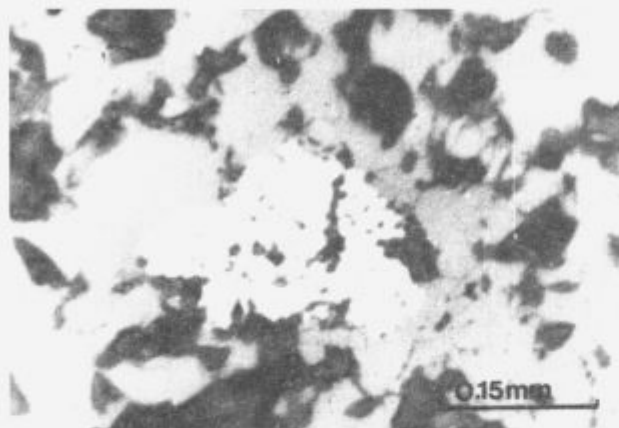
V presevani polarizirani svetlobi so vse tri faze temno modro zelene barve in anizotropne. Velikost kristalov posamezne faze je odvisna od temperature, pri kateri je faza kristalila. Kristali nizkotemperaturne faze $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3\text{O}_{0.5}$ dosegajo velikost od 1-3 μm , $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ do 5 μm in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_3$, ki kristali pri temperaturi 1200°C od 5-15 μm . Interferenčne barve mineralnih faz (I. red) so prekrivane z njihovo lastno barvo. Kristali vseh treh mineralnih faz so nepravilnih, izometričnih oblik. Mineralnim fazam smo določili lomne količnike. Vrednosti za natrijevo svetlobo so podane v tabeli 2. Mineralna faza $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$, kateri je bil lomni količnik že

¹ mag. Meta Bole, dipl. inž. geol.
Fakulteta za naravoslovje in tehnologijo, Montanistika
Alikercova 12, 61000 Ljubljana

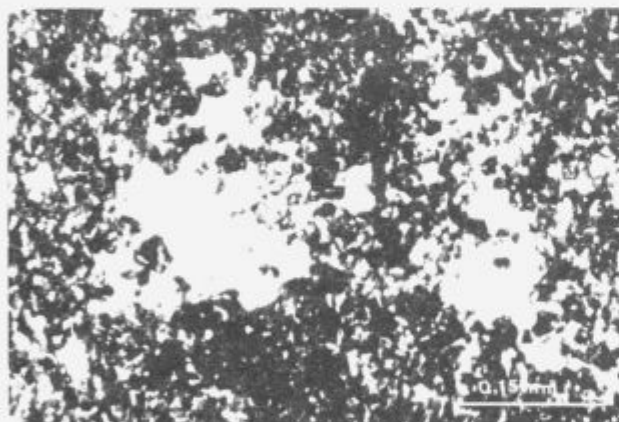
določen^{12,13}, pa je v uporabljenih tekočinah hitro topna, zato meritve niso bile mogoče.

Tabela 2: Vrednost lomnih količnikov mineralnih faz za natrijevo svetlobo

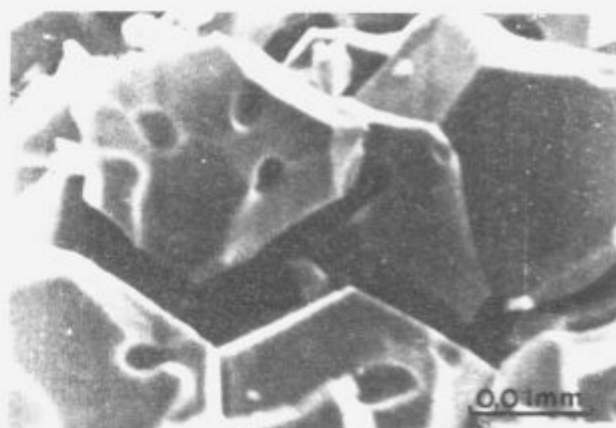
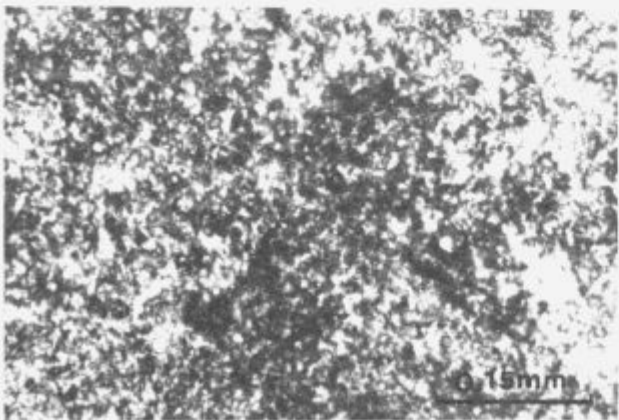
Miner. faza	Ng	Np
$\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$	$1,815 \pm 0,001$	$1,797 \pm 0,001$
$\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$	$1,790 \pm 0,001$	$1,783 \pm 0,001$



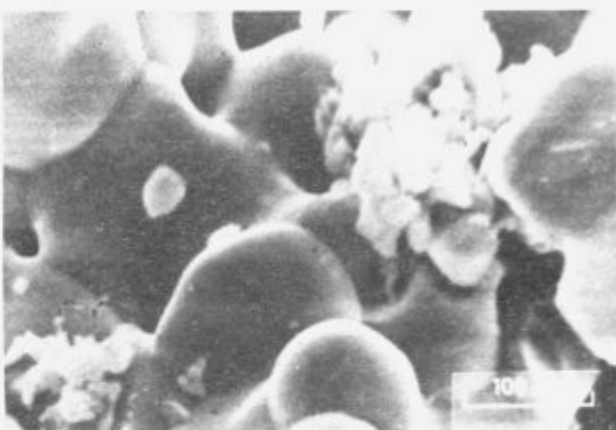
Slika 1: Vključek mineralne faze $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ (močnejša odsevalna sposobnost) v $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2$. Najslabšo odsevalno sposobnost ima araldit, ki zapolnjuje pore
Figure 1: Inclusion of $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ (brighter) in $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2$. Pores are filled with araldite



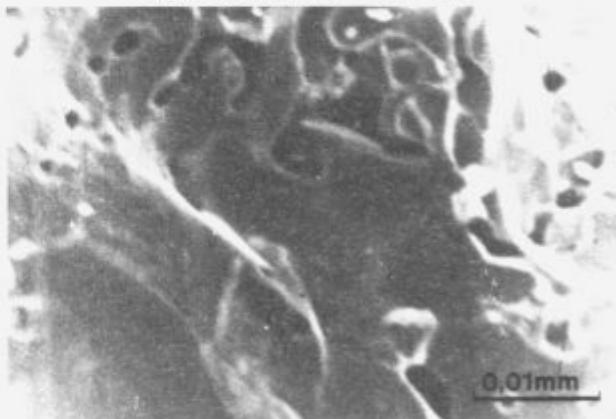
Slika 2: Zgoraj: Vzorec $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$ (svetla polja). Spodaj: Isti vzorec po jedkanju 1 sek. v 0.1% HCl
Figure 2: Upper: Sample of $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$ (light fields). Lower: Same sample after 1 sec. in 0.1% HCl



Slika 3: Posnetek faze $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ na elektronskem mikroskopu
Figure 3: SEM picture of $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$



Slika 4: Posnetek faze $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2$ na elektronskem mikroskopu
Figure 4: SEM picture of $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2$



Slika 5: Posnetek faze $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$ na elektronskem mikroskopu
Figure 5: SEM picture of $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$

Vsi vzorci so bili močno porozni, kar je posledica slabega stika med vhodnimi komponentami, ki je pogojen s tlakom stiskanja, pa tudi z izhajanjem CO_2 pri žganju.

V odsevani polarizirani svetlobi opazujemo mineralne faze kot svetla polja, ki predstavljajo polikristalno površino med številnimi porami. Faze se razlikujejo po odsevalni sposobnosti, glede na vsebnost kroma v fazi. $\text{Ca}_5(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0,5}$ (28 mas.% Cr) in $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ (28,4 mas.% Cr) imata približno enako odsevalno sposobnost, $\text{Ca}_7(\text{CrO}_4)_2$ pa ima višjo, ker od vseh treh faz vsebuje največ, to je 29,5 mas.% kroma. Razlika v odsevalni sposob-

nosti se vidi na **sliki 1**, kjer sta v istem vzorcu dve fazi: $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ in $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$.

Vzorci smo jedkali 1 sekundo z 0.1 % raztopino HCl. Jedkajo se vse tri faze, $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ slabše, fazi z nižjo vsebnostjo kroma pa se v istem času bolj ojedkata. Močno porozen vzorec $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0.5}$ pred jedkanjem in po njem je na **sliki 2**.

Vzorci posameznih mineralnih faz smo pregledali tudi z vrstičnim elektronskim mikroskopom. Faza $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2$ ima največje in najlepše razvite kristale (**slika 3**), nižjetemperaturni fazi $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$ (**slika 4**) in $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$ (**slika 5**) pa imata manjše, ploščičaste kristale, kar ustreza njuni heksagonalni singoniji. V vseh vzorcih so jasno vidne pore.

4. Zaključek

Z mikroskopsko analizo mineralnih faz $\text{Ca}_3(\text{CrO}_4)_2\text{O}_{0.5}$, $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$ in $\text{Ca}_2(\text{CrO}_4)_3$, ki nastajajo pri reakciji CaO in Cr_2O_3 v oksidacijski atmosferi pri različnih temperaturah, smo ugotovili, da se faze v presewni svetlobi ne razlikujejo bistveno po optičnih lastnostih, precej različna je le velikost zrn, ki narašča z naraščajočo temperaturo žganja. V odsewni svetlobi se mineralne faze razlikujejo glede na odsewno sposobnost, ki je sorazmerna vsebnosti kroma v posamezni fazi. Z naraščajočo vsebnostjo kroma narašča tudi odpornost proti jedkanju s HCl.

Literatura

- ¹ W. F. Ford, W. J. Rees, J. White, The CaO-MgO-Cr₂O₃ Ternary System Part II. *Trans. British Ceram. Soc.*, 48, 1949, 291-321; Z. Panek, E. Kanclir, A Study of the Reactions in the System Mg-Ca-Cr-O. *Silikaty*, 2, 1976, 113-122
- ² Z. Panek, Phase Equilibria in the System Ca-Cr-O. *Silikaty*, 2, 1981, 169-171
- ³ J. P. R. de Villiers, J. Mathias, A. Muan, Phase relations in the system CaO-chromium oxide-SiO₂ in air and solid-solution relations along the Ca₂SiO₄-Ca₃(CrO₄)₂ join. *Trans. Inst. Min. Metall.*, 96, 1987, 55-62
- ⁴ W. M. A. Johnson, Two synthetic compounds containing chromium in different valency states. *Mineral. Mag.*, 34, 1960, 408-411
- ⁵ R. Scholder, H. Schwartz, Zur Kenntnis der Erdalkalichromate (V). *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 326, 1963, 11-24
- ⁶ E. Banks, K. L. Jaunars, Chromium analogs of apatite and spodiosite. *Inorg. Chem.*, 4, 1965, 1, 78-83
- ⁷ K. Wilhelm, O. Jonsson, X-ray studies on some alkali and alkaline earth chromates (V). *Acta Chem. Scand.*, 19, 1965, 177-184
- ⁸ D. Gyepesova, M. Handlovič, I. K. Butikova, Determination of the oxidation states of chromium atoms in the structures of Ca₁₀/Cr³⁺O₄/Cr³⁺O₄ and Ca₅/Cr³⁺O₄/Cr³⁺O₄ using x-ray diffraction methods. *Proceedings of the 10. conference on coordination chemistry*, 1985, 131-136
- ⁹ K. T. Adendorff, J. P. R. de Villiers, G. J. Kruger, Crystal Structures of Ca₅Cr₂O₁₂ and Ca₃Cr₂SiO₁₂, the Chromium Analogs of Silicocarnotite. *J. Am. Ceram. Soc.*, 75, 1992, 6, 1416-1422
- ¹⁰ A. Kaiser, B. Sommer, E. Woerman, The System CaO-CaCr₂O₇-CaAl₂O₄ in air and under mildly reducing conditions. *J. Am. Cer. Soc.*, 75, 1992, 6, 1463-1471
- ¹¹ F.I. Vasenin, Termičeskoe oksidlenie okisi kroma i dissociacija kromatov kalcija. *Zh. P. Kh.*, 21, 1948, 5, 429-436
- ¹² B. Mirtič, Eksperimentalne raziskave kristalnih faz v delu sistema CaO-Cr₂O₃ v oksidacijski atmosferi in kinetika njihovega nastajanja. Doktorska disertacija, Univerza v Ljubljani, 1989