

# Studium des Systems $\text{CaO—MgO—NaPO}_3$ bei Subsolidustemperaturen

<sup>a</sup>I. KAPRÁLIK und <sup>b</sup>M. POTANČOK

<sup>a</sup>*Institut für anorganische Chemie der Slowakischen Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava 9*

<sup>b</sup>*Institut für chemische Technologie der Silicate  
an der Slowakischen Technischen Hochschule, Bratislava 1*

Eingegangen am 6. Oktober 1970

Mittels der Methode der Röntgenphasenanalyse, der Hochtemperatur-Röntgenphasenanalyse, der Differential-Thermoanalyse und der Hochtemperatur-Mikroskopie wurde das System  $\text{CaO—MgO—NaPO}_3$  bei Subsolidustemperaturen einem Studium unterzogen.

In diesem System wurden einige Bereiche der Koexistenz von kristallinen Phasen abgegrenzt und deren Temperaturstabilität ermittelt.

Es wurde festgestellt, daß vom Gesichtspunkt der Koexistenz der Phasen temperaturgemäß das Konzentrationsgebiet  $\text{CaO—MgO—CaNaPO}_4$  am stabilsten ist. Das System  $\text{CaO—MgO—CaNaPO}_4$  weist den Charakter eines einfachen ternären Systems auf, dessen niedrigste Schmelztemperatur  $1575 \pm 10^\circ\text{C}$  beträgt.

By the methods of X-ray phase analysis, high-temperature X-ray phase analysis, differential thermal analysis, and high-temperature microscopy the  $\text{CaO—MgO—NaPO}_3$  system has been investigated at subsolidus temperatures.

In this system, some regions of the coexistence of crystal phases and their thermal stability have been established.

It has been found that from the point of view of phase coexistence the highest thermal stability may be referred to the concentration region corresponding to  $\text{CaO—MgO—CaNaPO}_4$ . The  $\text{CaO—MgO—CaNaPO}_4$  system has the character of a simple ternary system with the lowest melting point of  $1575 \pm 10^\circ\text{C}$ .

Zum Zwecke einer Klarlegung der Bindungsweise der Phosphate in basischen feuerfesten Materialien wurden in der vorliegenden Arbeit die Hochtemperaturreaktionen, die im System  $\text{CaO—MgO—NaPO}_3$  bei Subsolidustemperaturen verlaufen, einem Studium zugeführt.

Das Dreistoffsystem  $\text{CaO—MgO—NaPO}_3$  wurde bisher vom Gesichtspunkt der Phasengleichgewichte nicht bearbeitet. Unter den Systemen, die den Seiten dieses Konzentrationsdreiecks entsprechen, ist das binäre System  $\text{CaO—MgO}$  [1] wohl bekannt. Hingegen ist das System  $\text{MgO—NaPO}_3$  nur teilweise bekannt und wurde im Bereich höherer Konzentrationen des  $\text{NaPO}_3$  [2—4] einem Studium unterworfen. Im System  $\text{CaO—NaPO}_3$  existiert das Orthophosphat  $\text{CaNaPO}_4$ , das röntgeno-

graphisch von mehreren Autoren [5—9] identifiziert wurde, allerdings erwähnt die zuständige Literatur nichts über die lückenlose Phasenzusammensetzung in diesem System.

### Experimenteller Teil

Die Reaktionsprodukte und deren Phasenzusammensetzung wurden in definierten Konzentrationsschnitten im System CaO—MgO—NaPO<sub>3</sub> untersucht (Abb. 1). In der vorliegenden Arbeit wurde die Röntgenphasenanalyse (die kristallinen Phasen

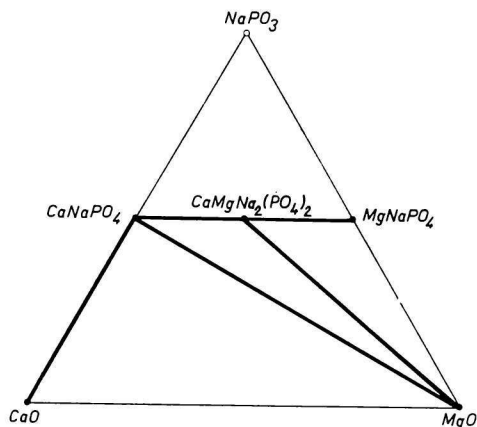


Abb. 1. Konzentrationschnitt, untersucht im System CaO—MgO—NaPO<sub>3</sub>.

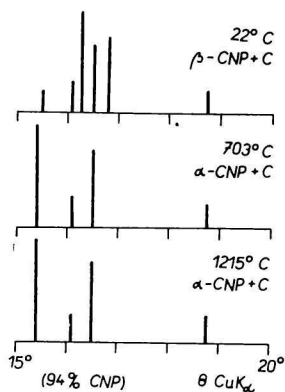


Abb. 2. Hochtemperatur-Diffraktionsaufnahme der kristallinen Phasen im System CaNaPO<sub>4</sub>—CaO.

wurden bei gewöhnlicher Temperatur in kleinen Proben ermittelt, die durch rasche oder langsame Abkühlung hergestellt wurden), ferner die Hochtemperatur-Röntgendiffraktion, die Hochtemperatur-Mikroskopie und die Differential-Thermoanalyse zur Anwendung gebracht.

Zwecks Vereinfachung der Beschreibung in den Abbildungen wurden abgekürzte Formen verwendet, so z. B. für CaO—C, MgO—M, CaNaPO<sub>4</sub>—CNP.

### System CaNaPO<sub>4</sub>—CaO

Gemische von CaNaPO<sub>4</sub> und CaO in einer Zusammensetzung von 12,5, 25, 50, 75 und 87,5 Mol% CaNaPO<sub>4</sub> wurden 2 Stdn. bei Temperaturen von 600, 1200 und 1500°C erhitzt und hierauf durch Eintauchen in flüssigen Stickstoff rasch abgekühlt.

Mittels der Röntgenphasenanalyse wurde festgestellt, daß es bei den angeführten Temperaturen im System CaNaPO<sub>4</sub>—CaO zu keiner wechselseitigen Reaktion kommt. In den bei einer Temperatur von 600°C erhitzten Gemischen sind überlagerte Diffraktionsreflexe der kristallinen Phasen des  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub> und CaO, bei einer Temperatur von 1200 und 1500°C Diffraktionsreflexe der Hochtemperaturmodifikation  $\alpha$ -CaNaPO<sub>4</sub> und CaO vorhanden.

Die DTA-Kurven weisen bis zu einer Temperatur von 1000°C zwei thermische Effekte auf. Der erste Effekt bei einer Temperatur von 545°C gehört der Dehydratation des  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  an und der zweite bei einer Temperatur von 690°C charakterisiert die Modifikationsumwandlung des  $\beta\text{-CaNaPO}_4$  in das  $\alpha\text{-CaNaPO}_4$ . Es wurde festgestellt, daß die Anwesenheit von CaO in Gemischen von  $\text{CaNaPO}_4$  die Geschwindigkeit der Umwandlung des  $\alpha\text{-CaNaPO}_4$  in das  $\beta\text{-CaNaPO}_4$  bei rascher Kühlung beeinflusst, woraus man auf die Bildung einer beschränkten festen Lösung geschlossen hat.

Die Hochtemperatur-Röntgenphasenanalyse stellte jedoch unter Beweis, daß bei der Probe mit 94 Mol%  $\text{CaNaPO}_4$ , die bis zu einer Temperatur von 1215°C erhitzt wurde, fortgesetzt die CaO-Phase zugegen ist und diese mit  $\beta\text{-CaNaPO}_4$  oder mit  $\alpha\text{-CaNaPO}_4$  im gesamten Temperaturbereich koexistiert (Abb. 2). Auch eine rasch erfolgende Abkühlung einer Probe von der gleichen Zusammensetzung von einer Temperatur von 1500°C bestätigte die Koexistenz des  $\alpha\text{-CaNaPO}_4$  mit CaO. Durch ein allmählich durchgeführtes Erhitzen der Proben in einem Erhitzungsmikroskop wurde die niedrigste Temperatur der Bildung einer Schmelze im System von  $1625 \pm 10^\circ\text{C}$  ermittelt. Diese Ergebnisse erbringen den Nachweis, daß das System  $\text{CaNaPO}_4\text{-CaO}$  ein einfaches binäres System ohne Entstehung einer neuen Phase darstellt.

#### System $\text{MgNaPO}_4\text{-MgO}$

Einige Autoren [2—4] konzidieren die Existenz der Verbindung  $\text{MgNaPO}_4$ , die jedoch bislang kristallographisch nicht beschrieben wurde.

Es wurde die Synthese des  $\text{MgNaPO}_4$  durch Schmelzen äquimolarer Gemische von  $\text{NaPO}_3$  und  $\text{MgO}$ ,  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und  $\text{Mg}_3(\text{PO}_4)_2$  durchgeführt; sämtliche Gemische im Molverhältnis 1 : 1. Diese Proben wurden auf 1100°C erhitzt, hierauf wurden sie 5 Std. bei einer Temperatur von 500°C thermostabilisiert. In sämtlichen Fällen wurden feinkristalline Produkte erhalten, die lediglich nur für die Pulver-Röntgenanalyse geeignet sind.

Die Ergebnisse der Hochtemperatur-Röntgenphasenanalyse und der Differential-Thermoanalyse bestätigten die Tatsache, daß bis zu einer Temperatur von 590°C keinerlei Phasenumwandlungen verlaufen. Oberhalb dieser Temperatur bis zur Schmelztemperatur

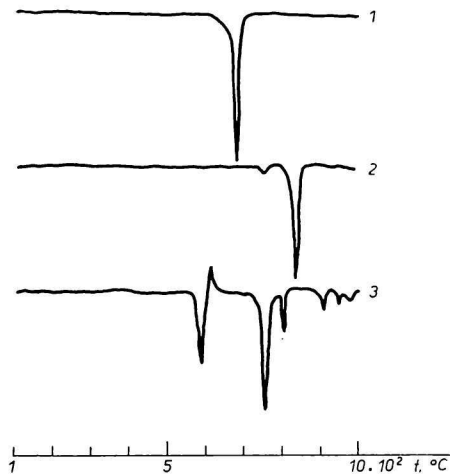


Abb. 3. DTA-Kurven des  $\text{CaNaPO}_4$  (1);  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$  (2);  $\text{MgNaPO}_4$  (3).

im Bereich nahe zu 1000°C entdeckt man neue Diffraktionsreflexe, die in Übereinstimmung mit den thermischen Effekten auf der DTA-Kurve stehen (Abb. 3, Kurve 3). Diese Umwandlungen sind reversibel und befinden sich im Stadium eines weiteren Studiums.

Die bisher gewonnen Ergebnisse deuten die wahrscheinliche Existenz der Verbindung MgNaPO<sub>4</sub> an, die bis zu einer Temperatur von 590°C stabil ist. Oberhalb dieser Temperatur spielen sich Modifikationsumwandlungen, möglicherweise Zersetzungsreaktionen ab. Die Existenz des MgNaPO<sub>4</sub> ist weiterhin Gegenstand eines Studiums.

Das Reaktionsprodukt, das der Zusammensetzung MgNaPO<sub>4</sub> entspricht, wurde beim Studium des Systems MgNaPO<sub>4</sub>–MgO sowie auch in weiteren analogen Systemen benutzt, in denen es als äußerstes Glied des Systems auftritt.

Gemische in einer Zusammensetzung von 12,5, 25, 50, 75 und 87,5 Mol% MgO wurden bis zu einer Temperatur von 1100°C, die bereits im Koexistenzbereich der kristallinen Phasen und der Schmelze gelegen ist, einem Studium unterordnet. Dabei wurde festgestellt, daß es im System MgNaPO<sub>4</sub>–MgO zu keiner Reaktion kommt und sich keine neue Verbindung bildet. Die niedrigste Temperatur der Bildung der Schmelze beträgt rund 1030°C.

#### System CaNaPO<sub>4</sub>–MgNaPO<sub>4</sub>

Einzelne Gemische im Konzentrationsgebiet CaNaPO<sub>4</sub> und MgNaPO<sub>4</sub> in einer Zusammensetzung von 10, 20 bis 90 Mol% CaNaPO<sub>4</sub> wurden bei Temperaturen von 500, 800 und 900°C erhitzt. Mittels der Röntgenphasenanalyse wurde festgestellt, daß es im Konzentrationsbereich des Systems zu einer wechselseitigen Reaktion der Ausgangskomponenten kommt. Die Diffraktionsreflexe, die für CaNaPO<sub>4</sub> und für Produkte der Reaktion zwischen MgO und NaPO<sub>3</sub> charakteristisch sind und die im vorhergegangenen Kapitel beschrieben wurden, verschwinden beim Molverhältnis CaNaPO<sub>4</sub> : MgNaPO<sub>4</sub> = 1 : 1. Vorhanden sind hingegen Reflexe jener kristallinen Phase, deren Zusammensetzung der Verbindung CaMgNa<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> entspricht.

Die verglichenen DTA-Kurven und Diffraktionsreflexe für CaNaPO<sub>4</sub>, MgNaPO<sub>4</sub> und für die neugebildete Phase geben zu erkennen, daß sie voneinander abweichend und für jede Phase charakteristisch sind (Abb. 3 und 4).

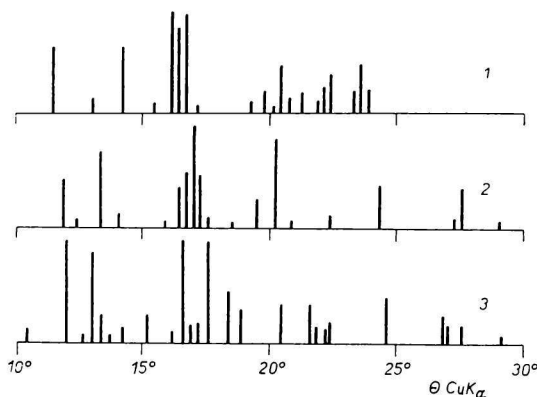


Abb. 4. Diffraktionsaufnahmen des  $\beta$ -CaNaPO<sub>4</sub> (1); CaMgNa<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (2); MgNaPO<sub>4</sub> (3).

Aus der Formveränderung der Proben im Erhitzungsmikroskop wurden die approximativen Schmelztemperaturen für  $\text{MgNaPO}_4$  und  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$  ausfindig gemacht. Die Schmelztemperatur für  $\text{MgNaPO}_4$  beträgt  $1030^\circ\text{C}$  und für  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$   $1185^\circ\text{C}$ .

Beide Verbindungen schmelzen inkongruent. Bis zu einer Temperatur von  $1700^\circ\text{C}$  wurde ein Schmelzen der Probe  $\text{CaNaPO}_4$  nicht beobachtet (Abb. 5).

Für die Herstellung des Monokristalls  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$  wurde ein äquimolares Gemisch von  $\text{CaNaPO}_4$ – $\text{MgNaPO}_4$  benutzt, das auf eine Temperatur von  $1250^\circ\text{C}$  erhitzt wurde. Durch sehr langsames Abkühlen wurde ein kristallinischer Stoff erhalten.

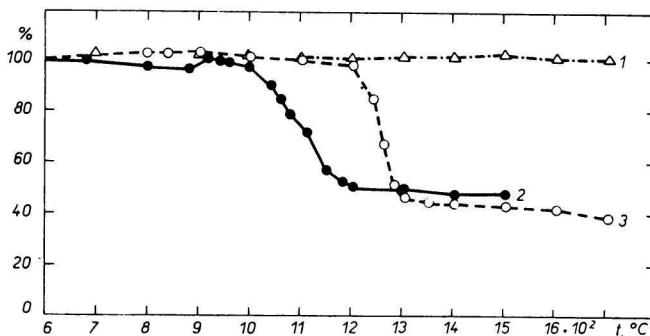


Abb. 5. Abhängigkeit der linearen Kontraktion (%) des  $\text{CaNaPO}_4$  (1);  $\text{MgNaPO}_4$  (2);  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$  (3) von der Temperatur.

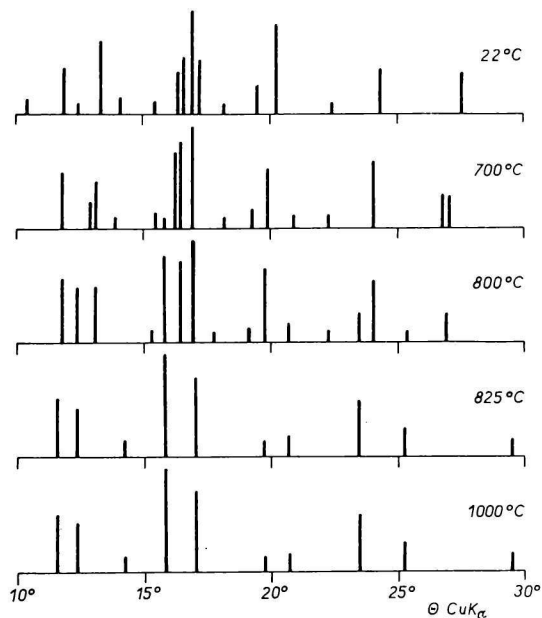


Abb. 6. Hochtemperatur-Diffraktionsaufnahme des  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$ .

Durch ein röntgenographisches Studium des Monokristalls  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$  wurden die folgenden Parameter der Elementarzelle erhalten:

$$a = 5,25(2) \text{ \AA}; \quad b = 4,61(2) \text{ \AA}; \quad c = 13,36(2) \text{ \AA}.$$

Aus der gemessenen Dichte  $3,089(1) \text{ g cm}^{-3}$  wurde ermittelt, daß zu einer Elementarzelle zwei Formeleinheiten gehören. Es ist jedoch zu bemerken, daß das Weissenberg-Diffraktionsbild der nullten und ersten Schichtlinie, das unter Äqui-Inklinationsbedingungen erhalten wird, durchaus nicht eindeutig war. Außer dem System der auftretenden Grundreflexe tritt auch ein anderes System von Begleitreflexen mit einer Parallelorientierung der Kristallachsen in Erscheinung, deren Charakter zur Zeit nicht erklärbar ist. Zwecks Klarlegung dieses Problems ist ein weiteres Studium unvermeidlich.

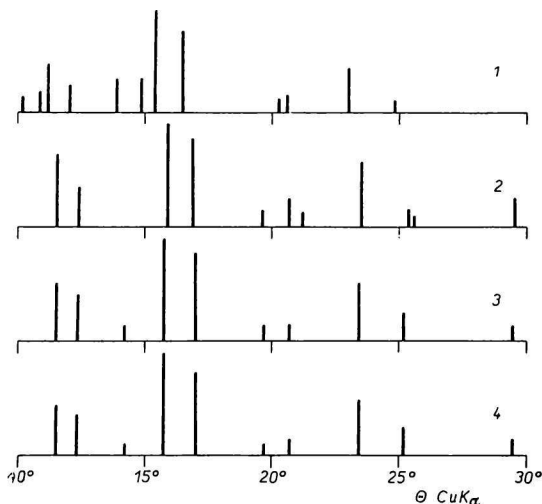


Abb. 7. Diffraktionsaufnahme der Konzentrationsgemische, erhitzt und rasch von  $1000^\circ\text{C}$  abgekühlt, im System  $\text{CaNaPO}_4\text{--MgNaPO}_4$ .

1. 100 Mol%  $\text{CaNaPO}_4$ ; 2. 90 Mol%  $\text{CaNaPO}_4$ ; 3. 70 Mol%  $\text{CaNaPO}_4$ ;
4. 50 Mol%  $\text{CaNaPO}_4$ .

Die Strukturänderung des  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$  in Abhängigkeit von der Temperatur wurde mit Hilfe der Hochtemperatur-Röntgendiffraktion untersucht. Die Änderung der Diffraktionsaufnahme in Temperaturintervall  $800\text{--}825^\circ\text{C}$  deutet auf eine Strukturumwandlung hin. Es wird angenommen, daß es sich hierbei um eine Modifikationsumwandlung handelt, immerhin wird aber nicht die Möglichkeit einer Zersetzungsreaktion von der Hand gewiesen, u. zw. unter Entstehung einer festen Lösung des Typs  $\text{CaMg}_x\text{Na}_{1+x}(\text{PO}_4)_{1+x}$  wo  $0 \leq x \leq 1$  (Abb. 6).

Konzentrationsgemische mit einem Gehalt an 100, 90, 70 und 50 Mol%  $\text{CaNaPO}_4$  weisen nach dem Erhitzen auf  $1000^\circ\text{C}$  und nach einem plötzlichen Abkühlen übereinstimmende Diffraktionsaufnahme auf, bei denen es lediglich zu einer Verschiebung der Diffraktionsreflexe  $d_{hkl}$  mit ansteigender Konzentration an  $\text{CaNaPO}_4$  kommt (Abb. 7).

System  $\text{CaNaPO}_4\text{—MgO}$ 

Im Konzentrationsbereich des Systems  $\text{CaNaPO}_4\text{—MgO}$  wurde die Phasenzusammensetzung in verschiedenen Gemischen (3, 6, 9, 12, 15, 25, 75, 85, 88, 91, 94 und 97 Masse%  $\text{CaNaPO}_4$ ) einem Studium zugeführt. Diese Gemische wurden 2 Stdn. auf eine Temperatur von  $1500^\circ\text{C}$  erhitzt und sodann langsam abgekühlt. Die anwesenden Reflexe  $d_{hkl}$  weisen in sämtlichen Fällen die Koexistenz der Phasen  $\beta\text{-CaNaPO}_4$  und  $\text{MgO}$  auf.

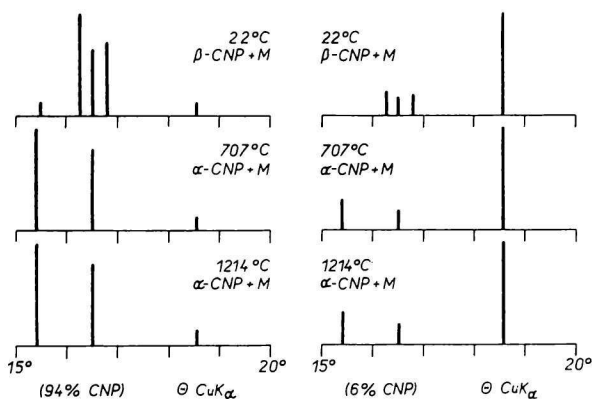


Abb. 8. Hochtemperatur-Diffraktionsaufnahme der kristallinen Phasen im System  $\text{CaNaPO}_4\text{—MgO}$ .

Die Hochtemperatur-Röntgenanalyse erbrachte die Bestätigung, daß die vorhandenen Reflexe bis zu einer Temperatur von  $707^\circ\text{C}$  die Koexistenz der Phasen  $\beta\text{-CaNaPO}_4$  und  $\text{MgO}$  charakterisieren. Die oberhalb dieser Temperatur erhaltenen Reflexe charakterisieren die Koexistenz der Phasen  $\alpha\text{-CaNaPO}_4$  und  $\text{MgO}$ . Weiter hat es sich bestätigt, daß es im Temperaturintervall bis zu  $1214^\circ\text{C}$  zu keiner gegenseitigen Löslichkeit zwischen  $\text{CaNaPO}_4$  und  $\text{MgO}$  kommt (Abb. 8).

Das System  $\text{CaNaPO}_4\text{—MgO}$  stellt ein quasibinäres System dar, mit der niedrigsten Schmelztemperatur von  $1605 \pm 10^\circ\text{C}$ . Dieses System ist jene Seite des Konzentrationsdreiecks  $\text{CaO—CaNaPO}_4\text{—MgO}$ , das den Charakter eines einfachen ternären Systems aufweist. Die niedrigste Schmelztemperatur im ternären System beträgt  $1575 \pm 10^\circ\text{C}$ .

System  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2\text{—MgO}$ 

Im System  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2\text{—MgO}$  wurde die Möglichkeit einer Hochtemperaturreaktion zwischen  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{MgO}$  einem Studium unterworfen. Die durch Erhitzen von Gemischen bei einer Temperatur von  $1200^\circ\text{C}$  erhaltenen Produkte, enthaltend 10, 20 bis 90 Masse%  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$ , beinhalten keine neuen kristallinen Phasen. Die kristallinen Phasen  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2$  und  $\text{MgO}$  sind im System  $\text{CaMgNa}_2(\text{PO}_4)_2\text{—MgO}$  koexistent und die erste Schmelze in diesem System entdeckt man bei einer Temperatur von  $1180 \pm 10^\circ\text{C}$ .

## Literatur

1. Doman R. C., Barr J. B., McNally R. N., Alper A. M., *J. Amer. Ceram. Soc.* **46**, 313 (1963).
2. Rose H., *Pogg. Ann.* **77**, 292 (1849).
3. Ouvrard C. R., *Pogg. Ann.* **106**, 1729 (1888).
4. Berul S. I., Voskresenskaja N. K., *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Neorg. Mat.* **12**, 2129 (1968).
5. Bredig M. A., *J. Phys. Chem.* **46**, 754 (1942).
6. Klement K., Dihl P., *Z. Anorg. Allg. Chem.* **240**, 40 (1938).
7. Dihl P., *Dissertation*. Frankfurt/Main, 1941.
8. Kubicki J., *Chem. Stosow., Ser. A* **10**, 387 (1966).
9. Jumpei Ando, Seiichi Matsuro, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **41**, 342 (1968).

Übersetzt von K. Ullrich