

Short Communication

DIFFERENTIALTHERMOANALYTISCHE UNTERSUCHUNGEN VON MECHANISCH AKTIVIERTEM FLUORIT

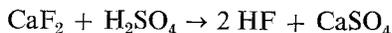
R. SCHRADER und W. OESE

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Bergakademie Freiberg;
VEB Chemiewerk Nünchritz, Betriebsteil Dohna, DDR*

(Eingegangen am 14. März 1970)

In connection with the mechanical activation of calcium fluoride to the production of hydrogen fluoride, the behaviour of the active ingredient at higher temperature seemed to be of importance. A calcium fluoride sample ground in a vibration mill for 80 hours was maintained at room temperature, 100, 500 and 800°, and the primary grain size, lattice disturbance and distortion were determined by X-ray diffraction method. The temperature ranges where the lattice disturbance and distortion disappear between 300 and 380° and the one at 650° where recrystallization proceeds are indicated by the DTA curve as exothermic peaks. The quantitative evaluation of the combined X-ray diffractometric and thermoanalytical measurements show that the higher energy of CaF₂ due to mechanical activation can be ascribed to lattice disturbance and distortion in 42–42% each and to the reduced size of primary crystallites in 16%.

Die Darstellung von Fluorwasserstoff erfolgt großtechnisch vorwiegend durch Umsetzung von Fluorit mit Schwefelsäure.



Eine mechanische Aktivierung des Fluorits, z. B. durch eine Schwingmahlung, führt zu einer erheblichen Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit und der Ausbeute. Die Ursache ist in den Veränderungen des Festkörpers zu sehen. Die Oberfläche steigt von 0,8 auf 8 m²/g, die Primärteilchengröße fällt von 177 auf 16 nm, Gitterverzerrungen entstehen kontinuierlich bis zu 0,58%, Gitterstörungen erreichen Werte bis zu 0,026 nm [1].

Da obige Reaktion unter technischen Bedingungen meistens bei 300° abläuft, interessiert die Frage, wie sich die erzwungenen Unordnungszustände im Fluoritgitter bei Temperatursteigerung verhalten. Zu diesem Zweck wurden von den Mahlchargen DTA- und DTG-Kurven aufgenommen und von der 80 h-Mahlprobe zusätzlich bei Raumtemperatur und nach Temperung von 20 min bei 100°, 500° und 800° röntgenografische Festkörperuntersuchungen vorgenommen.

Untersuchungsmethoden

Derivatografie mit Derivatograf der Firma Orion-Gyem, Budapest, Typ OD-101, nach F. Paulik, J. Paulik und L. Erdey.

Referenzsubstanz: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. – Aufheizungsgeschwindigkeit: 10° · min⁻¹. Gasatmosphäre: Luft. Substanzeinwaage: 1–2 g. Tiegelmaterial: Platin. Empfind-

lichkeit: TG 100 mg; DTG 1/10; DTA 1/10; T 1200°. – Heizzeit: 100 min. Registrierzeit: 100 min.

Röntgenografie mit Röntgengerät TuR 61 des VEB Transformatoren- und Röntgenwerkes Dresden mit Horizontal-Zählrohrgoniometer, Monochromator und Strahlungsmeßplatz VA-M-17.

Messung der Primärteilchengröße λ und der Gitterverzerrungen da/a aus den Halbwertsbreiten der Röntgeninterferenzen nach Kochendörfer [2]. Die Primärteilchengrößen stellen "kohärent streuende Bezirke" dar. Unter Gitterverzerrungen versteht man nach Dehlinger [3] Abweichungen der Netzebenen vom idealen Netzebenenabstand a .

Messung der "wärmeschwingungsähnlichen Gitterstörungen" aus dem Gang der Röntgenintensitäten mit steigendem Glanzwinkel nach Fricke [4]. Vereinfacht lassen sich die erhaltenen Meßwerte als mittlere Deplacierung der Ionen senkrecht zu ihren Netzebenen interpretieren.

Ergebnisse

Allen DTA-Kurven (Abb. 1) ist gemeinsam, daß sie bei niederen Temperaturen einen endothermen Peak aufweisen, der gemäß TG-Kurve durch Wasser-

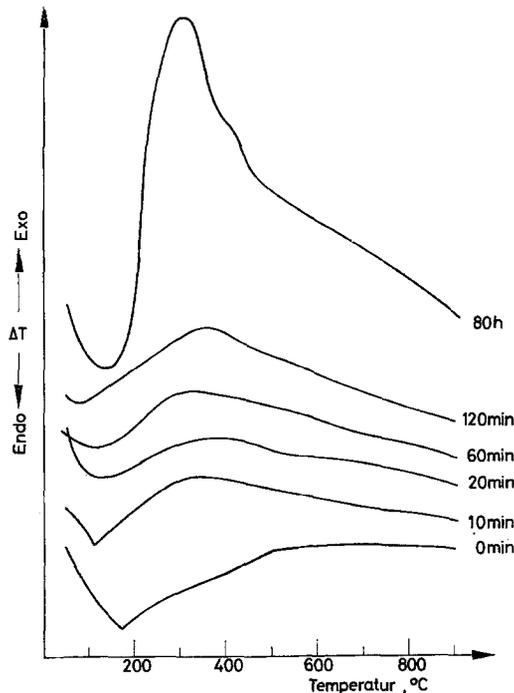


Abb. 1. DTA-Kurve von mechanisch aktiviertem Fluorit (Schwingmahlung). Parameter: Mahldauer

abgabe und Wärmeleitfähigkeit der Probe zu erklären ist. Mit steigender Mahldauer tritt ein exothermer Peak ohne Masseverlust in Erscheinung – mit einem Maximum bei 300° und bei der längsten Mahlprobe mit zwei nicht zu übersehenden Auslenkungen bei 380° und 650° . Die angezeigten Wärmeenergien können nur aus Umwandlungen im Fluoritgitter herrühren.

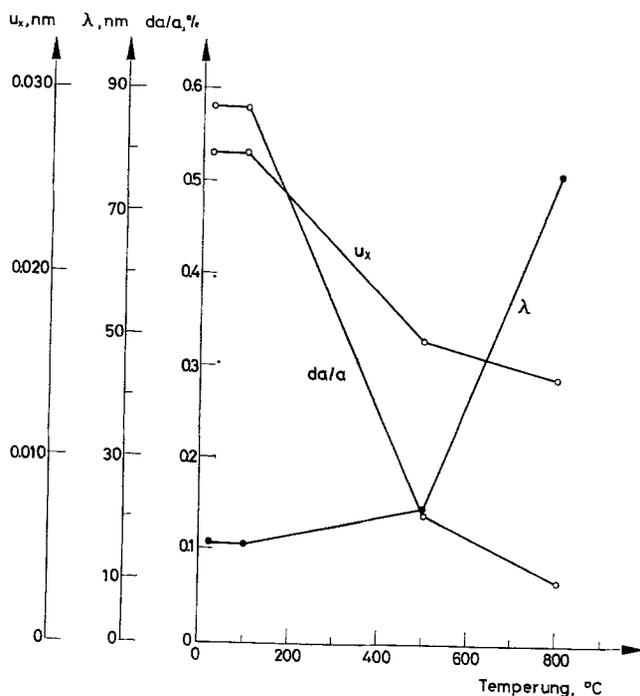


Abb. 2. Veränderungen von Primärteilchengröße λ , Gitterverzerrungen da/a und Gitterstörungen u_x von 80 h mechanisch aktiviertem Fluorit nach 20 min Temperatur

Die Röntgenergebnisse der Temperversuche sagen aus (Abb. 2), daß ein Wachstum der Primärkristallite erst über 600° , mit Schwerpunkt bei 650° , erfolgt (Rekristallisation). Demgegenüber verschwinden die Gitterverzerrungen viel früher mit Schwerpunkt bei 300° . Die wärmeschwingsähnlichen Gitterstörungen heilen ebenfalls merklich bei 300° aus, ohne den Zustand des Idealkristalls ($u_x = 0$) selbst bei 800° zu erreichen. Eine hohe Temperaturresistenz der Gitterstörungen wurde auch beim aktivierten MgO gefunden [5]. Eine Veränderung der Oberfläche mit der Temperatur geht in die Gesamtenergiebilanz bei Oberflächen von etwa $10 \text{ m}^2/\text{g}$ bei Ionenkristallen praktisch nicht ein [6]. Da beim Mahlen von CaF_2 keine freien Radikale (bzw. F.-Zentren) auftreten sollen [7], enthält die exotherme Bande auch keine Rekombinationswärme.

Für die Deutung des exothermen Gesamteffektes verbleiben nur die gemessenen Gitterveränderungen gemäß Abb. 2. Werden diese Veränderungen jeweils gleich 100% gesetzt und anteilmäßig für die gesamte exotherme Bande (80 h-Probe) berechnet, so resultiert Abb. 3. Damit finden die exothermen Maxima bei 300° und 380° in dem Abbau von Gitterverzerrungen und der teilweisen Ausheilung

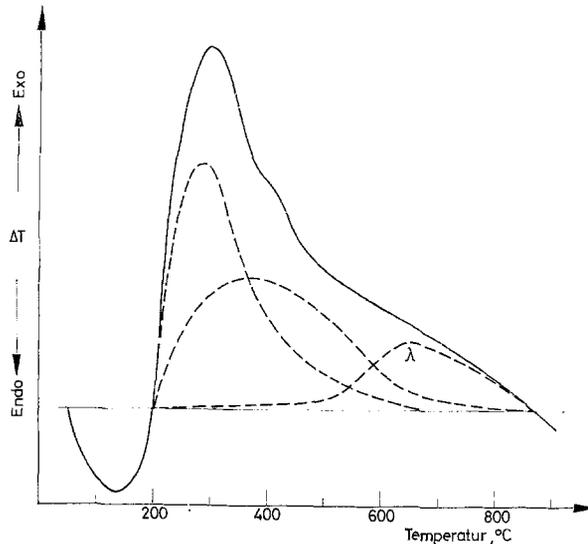


Abb. 3. DTA-Kurve von 80 h schwinggemahlenem Fluorit (ausgezogene Kurve) mit Energieanteilen für Gitterverzerrungen, Gitterstörungen und Wachstum der Primärteilchen λ (gestrichelte Kurven)

der Gitterstörung ihre Begründung. Eine genaue Zuordnung der beiden Peaks ist grundsätzlich durch Wahl engerer Temperaturabstände für die Festkörperuntersuchungen möglich (Abb. 2), mußte aber aus äußeren Gründen unterbleiben. Der Anteil der Rekristallisationswärme durch Wachsen der Primärteilchengröße λ ist eindeutig. Die Planimetrierung der einzelnen Flächen ergibt, daß Gitterverzerrung da/a und Gitterstörung u_x mit je 42% und die Primärteilchengröße λ mit 16% am Gesamtenergiegewinn beteiligt sind.

Literatur

1. R. SCHRADER und W. OESE, Chemische Technik, im Druck.
2. A. KOCHENDÖRFER, Z. Krist. Mineral., Petrogr. Abt., A 105 (1944) 393.
3. U. DEHLINGER, Metallwirtschaft, 10 (1931) 26.
4. R. FRICKE und E. GWINNER, Z. Phys. Chem., A 183 (1938) 166.
R. FRICKE und G. HEINLE, Z. Elektr., 55 (1951) 261.

5. G. KNESCHKE und R. SCHRADER, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 46 (1969) 8.
6. R. SCHRADER und G. KNESCHKE, *Silikattechnik*, 19 (1968) 172.
7. G. K. WALTERS und T. L. ESTLE, *J. Appl. Phys.*, 32 (1961) 1854.

RÉSUMÉ — Dans le cadre de l'étude de l'activation mécanique du fluorure de calcium utilisé pour préparer l'acide fluorhydrique, on a examiné le comportement de l'état activé aux températures élevées. L'échantillon de fluorure de calcium est préalablement réduit en poudre par passage pendant 80 heures dans un vibreur-broyeur. Il est ensuite recuit à température ambiante, 100, 500 et 800°. On mesure alors par rayons X la taille des particules élémentaires, les déformations et les imperfections du réseau. On retrouve, en ATD, sous forme de pics exothermiques, les domaines correspondant à la disparition des défauts de réseau à 300 et 380°, et à la recristallisation à 650°. Il résulte de l'exploitation quantitative des données obtenues à la fois par les méthodes thermiques et par les rayons X que l'énergie de CaF_2 élevée par activation mécanique est due à 42% aux imperfections et aux déformations du réseau, et à 16% à la diminution de taille des cristallites primaires.

ZUSAMMENFASSUNG — Im Rahmen der mechanischen Aktivierung von Calciumfluorid zur Herstellung von Fluorwasserstoff interessierte das Verhalten des aktiven Zustandes bei höherer Temperatur. Eine 80 Stunden schwinggemahlene Calciumfluoridprobe wurde deshalb bei Raumtemperatur, 100°, 500° und 800° getempert und von den Proben röntgenographisch die Primärteilchengröße, Gitterverzerrungen und Gitterstörungen gemessen. Die Erholungsbereiche für Gitterverzerrungen und Gitterstörungen bei 300° und 380° und das Gebiet für Rekristallisation um 650° werden im DTA-Diagramm als exotherme Effekte wiedergefunden. Eine quantitative Auswertung der gekoppelten röntgenographischen und thermischen Messungen ergibt, daß die durch mechanische Aktivierung erhöhte Energie des CaF_2 sich zu je 42% aus den Gitterverzerrungen und Gitterstörungen und zu 16% aus der Verkleinerung der Primärkristallite zusammensetzt.

Резюме. — В связи с механической активацией фторида кальция, пригодного для получения фторида водорода, оказалось важным изучить поведение активного ингредиента при высокой температуре. Фторид кальция размалывали и выдерживали 80 часов при комнатной температуре, 100, 500 и 800°. Основной размер зерен, искажение и дефект решетки определяли методом дифракции рентгеновских лучей. Температурная область, в которой пропадают искажение и дефект решетки составляет 300—380°С и 650°С, когда происходит рекристаллизация, показанная на кривой ДТА экзотермическим пиком. Количественная оценка термоаналитических измерений и данных, полученных методом дифракции рентгеновских лучей, показывает, что большая энергия CaF_2 , реализованная механической активацией, обусловлена искажением и дефектом решетки (42—42%) и снижением размеров основного кристаллита (16%).