Nyt lys på størknede eutektiske saltblandingers struktur

Billeder kan genereres i en computer ud fra spektraldata målt med brug af et Ramanspektrometer med tilsluttet mikroskop. Syv størknede eutektiske saltblandinger (seks binære og et tertiært system) er undersøgt. Her beskrives resultaterne

Af Rolf W. Berg, rwb@kemi.dtu.dk og David H. Kerridge, Kemisk Institut, DTU

Billeder optaget med almindeligt optisk mikroskop viser stort set ingenting. Ramanbilleder derimod viser varierende strukturer, svarende til den måde komponenterne grupperer sig: Typisk groft afrundede områder på størrelser med ca. 1 til 5 µm i tværsnit, skiftevis vekslende i enhver retning. Disse strukturer kan måske bedst beskrives med ordet »konglomerat«. Hvert område består overvejende af en ren komponent (et af saltene), men har en vis restkoncentration af det andet i blandingen, svarende til den endelige opløselighed, som de eutektiske komponenter udviser, når smelten størkner. Disse »konglomerat«-strukturer er ret forskellige fra metalliske og keramiske eutektika, som er kendt for ofte at danne lamellare og fibrøse arrangementer af to optrædende faser. Vi havde ventet at finde disse lameller og fibre blandt de eutektiske salte, men konglomerater var det typiske. Til sidst fandt vi dog et eksempel på lameller i KCl-Na₂SO₄-systemet.

Baggrund

Ethvert stabilt salt har et smeltepunkt og et frysepunkt. Hvis et fremmed salt tilsættes, falder smelte- eller frysepunktet af blandingen. Det fremmede salt har det på samme måde. Blandingen af de to salte med netop lavest smeltepunkt kaldes den *eutektiske* saltblanding.

Der findes ikke mange studier af *strukturen* af frosne eutektiske saltblandinger. Saltenes struktur hver for sig er meget undersøgt. Det er almindeligt kendt at eutektiske blandinger, dannet af de to komponenter A og B, ved frysning separeres i to faste faser, ofte benævnt α og β , hvor α er en fast opløsning af B i A, osv. Men selve de rumlige arrangementer af de to faser i den frosne tilstand er nærmest ikke beskrevet. Det samme gælder ternære og højere eutektika (tre eller flere komponenter).

I modsætning til salte er den rumlige opbygning (strukturen)



Figur 1. Raman- (A) og standard-mikroskopbillede (B) af en NaNO2/NaNO3-prøve med mol-forhold 59/41, smeltet og størknet ved en afkølingshastighed på 0.1°C/time i kontakt med et varmebortledende aluminumrør. Saltklumpen er skåret i tværsnit (vinkelret på aksen) og poleret. Ramanbilledet er baseret på 40x40 spektre, hvorfra intensitetsforholdet af signalet ved ~1329 cm-1 (NaNO2) og ~1068 cm⁻¹ (NaNO₃) bestemmes. Et forstørret udsnit er vist i (C). Eksempler på spektre i mørkeblå områder (blåt spektrum, mest NaNO₃) og hvide (spektrum i rød farve, mest NaNO₂), vist i punkter med koordinater {80.7, 31.7} og {82.5, 34.5} ses i (D). Pixelstørrelse og opløsningsevne var ca. 1 µm, opnået med 100X objektiv, 180 µm konfokalt hul, og 100 µm spaltebredde, og eksiteret med 200 mW af grønt 514.5 nm Ar-ion laserlys. Til fjernelse af kosmisk støj blev hvert spektrum målt som et sorteret middel af to, hvert eksponeret i 1 sekund. Bemærk: abscissen er ikke kalibreret.





af metalliske og keramiske eutektika meget undersøgt, og der er ofte berettet om f.eks. forekommende lamellare eller fibrøse faseformer. To forskergrupper har dog publiceret mikroskopbilleder af struktur i frosne saltblandinger: For LiF/NaF og NaF/ NaCl fandt man fibrøse strukturer [1,2], for LiF/LnF₃ (Ln = La eller Pr) [3,4] og for PbF₂/ScF₃ fandt man lamelstrukturer [5], mens fibrøse geometrier er set for LiF/GdF₃ og overgangsformer herimellem for LiF/LnF₃ med Ln = Nd eller Sm [3,4]. Som man ser er det ikke mange eksempler, og saltene er ikke almindelige.

Vi har derfor kigget lidt på mere almindelige salte. Man har nemlig opdaget [6,7], at den elektriske konduktivitet af en lang række størknede eutektiske salte kan være mere end 100 gange større end svarende til gennemsnittet af komponenterne. Det tilskrives den store overflade med intim interfacial kontakt mellem faserne α og β , der forekommer ret uafhængigt af størkningshastighden. Desuden har man for nylig opdaget, at smelteenthalpien af en række frosne eutektiske saltblandinger afviger fra, hvad man ville vente ud fra komponenterne [8,9].

Vi mente, at Ramanmikroskopi kunne være en velegnet måde til at identificere de forekommende eutektiske strukturer i f.eks. oxyanion-salte, da anionerne ofte har ganske karakteristiske spektralbånd med høj intensitet. Vi har derfor fremstillet et antal eutektiske saltblandinger (tabel 1), smeltet og størknet dem med varierende hastighed, lavet polerede slib og målt Raman på dem.

Fremgangsmåde ved Ramanmikroskopi

Ved Ramanmikroskopi (konfokal afbildning) går man frem på følgende måde: Først måles spektret af prøven automatisk lidt efter lidt fra mange punkter (pixels) med brug af et motoriseret mikroskopbord. Billedet beregnes dernæst ud fra disse spektre i en pc på grundlag af de målte intensiteter i valgte bølgelængdeintervaller [10]. Vi har typisk valgt de velkendte symmetriske

<u>SALTSMELTEKEMI</u>

Eutektisk Blanding	Sammensætning	Smeltepunkt
NaNO ₂ /NaNO ₃	59:41 mol%	227°C
KNO ₂ /KNO ₃	24 : 76 mol%	316°C
NaNO ₃ / KNO ₃	50 : 50 mol%,	220°C
KNO ₃ /Ca(NO ₃) ₂	65,8 : 34,2 mol%,	145°C
NaNO ₂ / NaNO ₃ / KNO ₃	48,9 : 6,9 : 44,2 mol%,	142°C
KCl / K ₂ CrO ₄	25 : 75 mol%,	368°C
KCl / Na ₂ SO ₄	60 : 40 mol%,	520°C

Tabel 1.

strækningssvingninger for de undersøgte ioner, NO_2^- , NO_3^- , CrO_4^{2-} og SO_4^{2-} [11].

Nitrit er en ikke-linear ion med C_{2v} -symmetri og tre fundamentalsvingninger: $v_1(A_1)$ ved ~1330 cm⁻¹, $v_2(A_1)$ ved ~810 cm⁻¹, og $v_3(B_2)$ ved ~1250 cm⁻¹.

Nitrat er en trekantet plan ion med D_{3h} -symmetri og fire svingninger: $v_1(A'_1)$ ved ~1050-1070 cm⁻¹, $v_2(A''_2)$ ved ~830 cm⁻¹ men kun IR-aktiv), $v_3(E')$ ved ~1380 cm⁻¹, og $v_4(E')$ ved ~715 cm⁻¹ [11,12].

Sulfat {og chromat} er tetraedrisk med T_d-symmetri og fire svingninger: $v_1(A_1)$ ved ~985{850} cm⁻¹, $v_2(E)$ ved ~450{350} cm⁻¹, $v_3(F_2)$ ved ~1105{890} cm⁻¹, og $v_4(F_2)$ ved ~610{380} cm⁻¹. Positionerne afhænger lidt af kationens art og krystalfasen, se f.eks. data for nitrater [13-15].

Eksperimentelt

De undersøgte eutektika og deres smeltepunkter er givet i tabel 1.

Salte af *»pro analysi«* renhed blev tørret, afvejet i de ønskede forhold, morteret og smeltet i 10 mm pyrex reagensglas, ofte trukket ud i en spids i bunden.



<u>SALTSMELTEKEMI</u>

To ovne/metoder til smeltning/størkning blev anvendt: 1: En transparent isoleret dobbelt-glasrørsovn med programmeret temperaturskandering på fra 1° til 0,1°C pr. time, i visse tilfælde i kontakt med en massiv aluminiumblok som stak ud af ovnen for at skabe en termisk gradient.

2: En rørovn med kontrolleret temperatur forsynet med en slædeskinne og en computerstyret skubbemekanisme, som kunne flytte reagensglasset ud af ovnen med en hastighed på 5 mm/time.

Visuel inspektion viste, at saltene størknede til glasklare faste stoffer, som gradvist ved yderligere afkøling blev ugennemsigtige/hvide, formentlig pga. revnedannelse ved sammenstrækning og måske faseomdannelser. De størknede masser blev frigjort ved knusning af glasset og poleret med paraffinolie på en metallurgisk poleringsmaskine med groft og fint karborundumpapir (P220 og 1200) og til sidst med et klæde imprægneret med 0,25 µm diamantpasta. De bedste resultater blev opnået ved smøring med paraffinolie og afvaskning med n-pentan. Andre smøremidler (ethylenglykol, vand) og afvaskemidler (acetone) blev prøvet men gav for vidtgående opløsning af saltoverfladen.

De polerede stykker blev placeret vandret direkte under mikroskopet og Ramanspektre målt med et DILOR-XY-spektrometer. En Ar-ion-laser med 1 W effekt og 514,5 nm grøn bølgelængde blev brugt. Rayleigh-spredt lys blev fjernet med et notch-filter (ca. 200 cm⁻¹ omkring laserfrekvensen). Ramanlyset blev adskilt med et af to spektrometre (optiske gitre med 1800 riller/mm og lang brændvidde for høj opløsningsevne eller 600 riller/mm og kort brændvidde for lavere) og opfanget på en kølet CCD-detektor. Spaltebredden var 100 µm svarende til en spektral resolution på 1-5 cm⁻¹. Kalibrering af skalaer blev gjort til ±1 cm⁻¹ med neonlinier; uden dette kan fejl så store som 30 cm⁻¹ let forekomme for den lave opløsningsevne [16]. Måleområde under mikroskopet svarede typisk til et 1 X 1 µm (med 100X objektiv og konfokalt hul ~100

μm). En 40x40 matrix af punkter blev normalt optaget ved automatisk flytning af mikroskopbordet styret af software. Ramansignalernes arealer over baggrunden beregnedes efter valg af interval. Billederne blev glattet fra pixel til pixel og en kunstig farveskala defineret for at give et tydeligere Ramanbillede. Andre detaljer er givet i figurtekster eller andetsteds [17].

Resultater

Ramansignalstyrken varierede for de fleste prøver ret meget fra punkt til punkt, især fordi fokusering er kritisk ved høj forstørrelse, og fordi prøven skal være helt flad og vandret, hvad der er svært at opnå. Ofte var prøven derfor delvis ude af fokus i en del af optagelserne. I stedet for at bruge det absolutte signal til at komponere billederne, viste det sig at være bedre at benytte forholdet mellem bånd i det enkelte spektrum. Når prøven var delvis ude af fokus, blev både tæller og nævner svækket, men forholdet forblev ret korrekt alligevel, omend mere støjbehæftet.

Et typisk Ramanbillede er vist i figur 1A (side 16) for NaNO₂/ NaNO₃-systemet. En tydelig adskillelse af komponenterne ses, i modsætning til lysmikroskopbilledet (figur 1B) som er næsten uden struktur. Tilsvarende er set i de andre systemer. De kemiske komponenter havde samlet sig i ret uregelmæssige, ca. 0,5 til 5 µm store, afrundede masser (benævnt konglomerater efter en geologisk term) med en sammensætning, der varierer fra meget nitrit til meget nitrat, men uden områder med ligelig repræsentation. Målinger på saltene har vist, at intensitetsskalaen på figur 1A, - pga. forskellig Ramanspredningsevne i nitrat og nitrit – må korrigeres med en faktor på ~1,8 for at svare til koncentrationsforholdet.

Scanning-elektronmikroskopbilleder [18,19] viser, at brudflader af størknede NaNO₃/KNO₃ eutektika synes at bestå af ret kugleformede klumper på op til 5 μ m, som udmærket kan være fremkommet ud fra en mæse af sådanne konglomerater.

Den samme type af konglomerat-struktur blev fundet i 38



1400 1400 1200 1000 1050 1100 1150 1200 1250 1300 1350 Wavenumber (cm-1)

Figur 4. Viser Ramanmikroskop-billeder fra et tre-komponent-system: $NaNO_{2}/NaNO_{3}$ i molforhold 48.9/6.9/44.2. Fra sættet af 40x40 spektre kan f.eks. beregnes både et $NaNO_{3}/KNO_{3}$ -billede (figur 4A) og et NO_{2}/NO_{3} -billede. Typiske Ramanspektre er vist i figur 4C. Fra oven er vist et højt (purpurrødt) og et lavt (rødt) $NaNO_{3}/KNO_{3}$ -molforhold (intervaller 1063-1078 cm⁻¹ / 1046-1060 cm⁻¹), vist fra lyst til mørkt i figur 4A. Dernæst et højt (blåt) og et lavt (grønt) NO_{2}/NO_{3} -molforhold (intervaller 1315–1348 cm⁻¹ / 1037-1079 cm⁻¹), vist fra lyst til mørkt i figur 4B. Prøven blev størknet ved skubning 5 mm pr. time. Toppe ved ~1055, ~1068 og ~1329 cm⁻¹ skyldes henholdsvis KNO₃, $NaNO_{3}$ og (Na/K) NO_{2} . Opløsningsevne 1 μ m.



<u>SALTSMELTEKEMI</u>



Figur 5A. Viser Ramanmikroskop-billede af KCl/Na₂SO₄ i molforholdet 60:40. I dette system med et højt eutektisk punkt (520°C), skubbet ud af ovn (2) med 5 mm/time, så vi endelig lameller. Lyse områder er sulfatholdige, mørke uden sulfat. Pixel-størrelse og opløsningsevne var ca. 2 µm, opnået med 50X objektiv, 100 µm konfokalt hul, 100 µm spaltebredde, 200 mW af 514.5 nm belysning i 2X1 sekund, 40x40 spektre. Interval: 950-1050 cm⁻¹ i forhold til –100-100 cm⁻¹ (laser-reference). Det optiske billede er vist i figur 5B. Ramanspektre (i figur 5C) svarer til typiske steder med meget sulfat (øverst, grønt og i midten, rødt) og ca. intet (nederst, blåt), idet sulfat har et stærkt v₁-signal ved ~975 cm⁻¹, mens KCl intet Ramanspektrum har.

prøver i de seks først undersøgte systemer, ligegyldigt i hvilken retning vi valgte at snitte/polere massen (langs aksen, på tværs eller i 45° snit). Den mest afgørende parameter var afkølingshastigheden: Jo hurtigere køling, jo finere korn (mindre gennemsnitlig diameter). De små arealer ses tydeligt på figur 2A (side 17) (1°C/time) ved sammenligning med figur 3A (side 17) (5 mm/time). Det ternære eutektiske system (NaNO₂/NaNO₃/ KNO₃), som vi undersøgte, viste også konglomerat (figur 4), uanset om vi afbildede NaNO₃/KNO₃ (figur 4A) eller NO₂⁻/ NO₃⁻ (figur 4B) fra de samme målte spektre.

De store kontaktflader, der opnås mellem faserne i eutektiske konglomerat-salte, forklarer den forøgede elektriske konduktivitet [6,7] og formindskede smelteenthalpi [8,9], som man har fundet i disse stoffer. Endelig så vi så i systemet KCl/Na₂SO₄ (med molforholdet 60:40) de lameller, vi ventede at finde (figur 5A), og svarende til hvad man har set ved retningsbestemt størkning i mange metaller og keramiske eutektika og nogle ganske få salte[1-4]. Grunden, til at lamellerne dannes her, er formentlig det høje eutektiske smeltepunkt (520°C), som betinger et højere aksialt varmeflow, mens prøven blev skubbet ud af ovnen (nr. 2) med en fart på 5 mm/time. Lamellerne er også synlige med lysmikroskop (figur 5B), formentlig pga. forskel i opløselighed eller brydningsindeks, men med Ramanbilledteknikken kan vi straks se områdets art pga. spektrene (figur 5C).

Dannelsesmåden af lameller eller fibrøse strukturer er vist skematisk på figur 6. Tilsyneladende er det afgørende, at der optræder en lineær krystallisationsfront, hvilket kræver en meget

Referencer

- 1. J. G. Loxham & A. Hellawell: J. Amer. Ceram. Soc., Vol. 47 (1964), 184.
- D. J. S. Cooksey, D. Munson, M. P. Wilkinson & A. Hellawell: Phil. Mag., Vol. 10 (1964) 745.
- V. Trnovcova, P. P. Fedorov, V. Labas & M. Y. Starostin: Solid State Ionics; Science & Technology, B. V. R. Chowdari et al. Eds, World Scientific Publishing Co., 1998, pp. 325-334.
- V. Trnovcova, P. P. Fedorov, K. Barta, V. Labas, V. A. Meleshina & B. P. Sobolev: Solid State Ionics, Vol. 119 (1999) 173.
- V. Trnovcova, P. P. Fedorov, I. L. Bukhinskaya, V. Smatko & F. Hanic: Solid State Ionics, Vol. 119 (1999) 181.
- 6. E. I. Eweka & D. H. Kerridge: Phys. Lett. A, Vol. 174 (1993) 441.
- 7. E. I. Eweka: Ph.D. thesis, University af Southampton, 1992.
- M. Gaune-Escard & D. H. Kerridge: »Advances in Molten Salts«, M. Gaune-Escard Ed., Begell House Inc., New York, (1999), ISBN-567000-142-4, p. 270. See also M. Gaune-Escard og D. H. Kerridge: The structure af Salt Eutectics, High Temp. Material Processes, Vol 3. (1999) 443-451.
- D. H. Kerridge: "The Structure af Salt Eutectics", Proc. Internatl. G. Papatheodorou Symp., S. Boghosian, V. Dracopoulos, C. G. Kontoyannis & G. A. Voyiatis, Eds., Patras, Greece, (1999), ISBN-960-7839-01-3, p. 89.

god fjernelse af varmen. Metaller har termiske ledningsevner, der typisk er 100-1000 gange større end for saltsmelter, hvilket forklarer den almindelige forekomst af lamellare strukturer. Et højt eutektisk smeltepunkt hjælper tilsyneladende også. De tidligere studerede eutektiske fluorid-salte med fundne lameller eller fibrøse strukturer [1-4] har høje smeltepunkter.

Vi har haft den glæde at få støtte til Ramanudstyret fra Danmarks Teknisk-Videnskabelige Forskningsråd, Corrit-Fonden, Tuborg-Fondet, Danfoss A/S, Thomas B. Thriges Fond, P. A. Fiskers Fond, Direktør Ib Henriksens Fond og DONG A/S. DTU og STVF har ydet støtte til David H. Kerridge's ophold i Danmark.

Figur 6. Viser hvordan lameller eller fibre af faserne α og β dannes fra en eutektisk smelte af A og B: Ved retningsbestemt størkning vandrer



krystallisationsfronten (opad), komponenterne diffunderer og faserne krystalliserer hver for sig, hvis tiden i forhold til diffusionshastigheden tillader det.

- P. Colarusso, L. H. Kidder, I. W. Levin & E. N. Lewis: Raman & Infrared Microspectroscopy, In »Encyclopedia of Spectroscopy & Spectrometry«, Editors J. C. Lindon et al., Academic Press, New York, Vol. 3, (1999), pp.1945.
- K. Nakamoto: "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley Interscience, New York, part A-II, (1997).
- 12. D. E. Irish & M. H. Brooker, Adv. Infrared & Raman Spectrosc., Vol. 2 (1976) 212.
- 13. M. H. Brooker, Can. J. Chem., Vol. 55 (1977) 1242-1250.
- 14. M. H. Brooker, J. Phys. Chem. Solids, Vol. 39 (1978) 657-667.
- 15. K. Xu & Y. Chen, J. Raman Spectrosc., Vol. **30** (1999) 173-179 & 441-448.
- 16.R. W. Berg og T. Nørbygaard, under forberedelse til Appl. Spectrosc.
- 17. N. J. Bjerrum, R. W. Berg, D. H. Kerridge & J. H. von Barner: Anal. Chem., Vol. **34** (1995) 2129.
- 18. P. A. Afanasiev, privat meddelelse.
- 19. A. Horsewell, privat meddelelse.

Interesserede kan læse mere på hjemmesiden http://struktur.kemi.dtu.dk/raman/raman.html