CHEMIA z. 22

P. 3345/64

MARIAN STARCZEWSKI

STUDIA NAD REAKCJAMI W FAZIE STAŁEJ W UKŁADZIE TRÓJSKŁADNIKOWYM $SrO - Al_2O_3 - SiO_2$

20-LECIE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYT NAUKOWY Nr 106 – GLIWICE 1964

SPIS TREŚCI

Od autora 3
1 Wstęp 5
Dane literaturowe 7
Tlenek krzemu — SiO_2 7
Tlenek glinu — Al_2O_3 8
Tlenek strontu — SrO 9
Układ $SrO—SiO_2$ 10
Układ $Al_2O_3—SiO_2$ 11
Układ $SrO—Al_2O_3$ 13
Układ $SrO—Al_2O_3—SiO_2$ 14
Zakres pracy 15
2. Część doświadczalna
2. 1. Plan pracy 16
2. 2. Metodyka badań 16
2. 2. 1. Surowce wyjściowe i przygotowanie próbek . . 16
2. 2. 2. Oznaczanie temperatur topnienia 18
2. 2. 3. Badania rentgenograficzne 20
2. 2. 4. Badania termograficzne 24
2. 3. Charakterystyka rentgenowska surowców 24
2. 4. Układ tlenek strontu — tlenek glinu 25
2. 4. 1. Analiza fazowa 25
2. 4. 2. Kinetyka powstawania $SrO \cdot Al_2O_3$ 34
2. 4. 3. Omówienie wyników 41
2. 5. Badania układu $SrO—Al_2O_3—SiO_2$ 47
2. 5. 1. Opracowanie wykresów zależności temperatury topnienia od składu mieszanin 47
2. 5. 2. Oznaczenia rentgenograficzne 56
2. 5. 3. Omówienie wyników 69
3. Uogólnienie wyników i wnioski końcowe 71
Literatura 72

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 106

P.3345/64

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA Gliwice

MARIAN STARCZEWSKI

STUDIA NAD REAKCJAMI W FAZIE STAŁEJ W UKŁADZIE TRÓJSKŁADNIKOWYM $SrO - Al_2O_3 - SiO_2$

PRACA HABILITACYJNA Nr 35

Data otwarcia przewodu habilitacyjnego 14. IV. 1964 r.

GLIWICE 1964

REDAKTOR NACZELNY ZESZYTÓW NAUKOWYCH
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Fryderyk Staub

REDAKTOR DZIAŁU

Iwo Pollo

SEKRETARZ REDAKCJI

Tadeusz Matula

Dział Nauki — Sekcja Wydawnictw Naukowych — Politechniki Śląskiej
Gliwice, ul. Konarskiego 23

P Zn 124/66

Nakł. 210+45 Ark. wyd. 4,4 Ark. druk. 4,14 Papier powielaczowy kl. V, 70x100, 70 g
Oddano do druku 2. 4. 1964 Podpis. do druku 16. 6. 1964 Druk ukoń. w lipcu 1964
Zamówienie nr 609 9. 4. 1964 B-18 Cena zł 5,50

Wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach

OD AUTORA

Praca, której wyniki niniejszym referuję, stanowi przedmiot paru letnich doświadczeń, w ciągu których korzystałem z pomocy i urządzeń kilku laboratoriów w kraju i w Związku Radzieckim. Ukończenie jej było możliwe dzięki powszechnej życzliwości, z którą spotkałem się w ciągu jej wykonywania. Uważam przeto za swój obowiązek złożyć serdeczne podziękowanie przede wszystkim Panu Profesorowi drowi inż. Stefanowi Pawlikowskiemu, Kierownikowi Katedry Technologii Wielkiego Przemysłu Nieorganicznego Politechniki Śląskiej, gdzie jako stały pracownik przeprowadziłem zasadnicze prace, zwłaszcza w fazie przygotowawczej. Również dziękuję Panom doc. dr inż. Franciszkowi Nadachowskiemu i dr inż. Mirosławowi Grylickiemu z Instytutu Materiałów Ogniotrwałych w Gliwicach za cenne rady i uwagi.

Specjalne wyrazy uznania i podziękowania składam Panu Profesorowi M.A. Poraj-Koszycowi za umożliwienie mi korzystania w ciągu półrocznego stażu z laboratorium Zakładu Krystalochemii Uniwersytetu Moskiewskiego, Panu Dyrektorowi Prof. dr N.A. Toropowowi za zezwolenie na pracę w Instytucie Chemii Krzemianów Akademii Nauk w Leningradzie, a Pani kand.nauk techn. W.B. Głuszkowej za szczególną opiekę i rady w przeprowadzaniu doświadczeń.

Poczuwam się również do obowiązku wyrażenia wdzięczności Panu Dziekanowi i Radzie Wydziału, Panom Rektorom i Władzom Uczelni oraz Ministerstwu Szkolnictwa Wyższego za życzliwe poparcie i znaczne ułatwienie mi pracy przez delegowanie na dłuższy pobyt w placówkach naukowych ZSSR, a następnie przyznanie stypendium naukowego.

1. WSTĘP

Rozwój techniki w ciągu ubiegłych piętnastu lat, a w szczególności postępy notowane w ciągu ostatniego czasu w technologii postawiły przemysły produkujące materiały konstrukcyjne w nader trudnym położeniu. O ile stosunkowo niedawno oferowane materiały odznaczały się własnościami całkowicie zadawalającymi i pozwalającymi na zastosowanie w najcięższych warunkach praktycznych, o tyle obecnie coraz częściej się zdarza, że udoskonalenie jakiegoś procesu związane jest z trudnością doboru tworzywa do budowy aparatu czy ściślej dla stworzenia barier umiejscawiających proces ten w przestrzeni. Do szczególnie cennych własności tworzyw zaliczyć z punktu widzenia współczesnej techniki należy przede wszystkim: wytrzymałość mechaniczną, odporność na działanie czynników agresywnych chemicznie, trwałość w wysokich i bardzo wysokich temperaturach. Szczególnie ostatnia z wymienionych właściwości jest przedmiotem wielu zainteresowań, od możliwości bowiem znalezienia odpowiednich tworzyw mogących pracować w temperaturach ponad 2000°C zależy realizacja wielu teoretycznie już opracowanych procesów.

Dotychczasowy system przygotowywania receptur dla nowych materiałów konstrukcyjnych i wykładzinowych okazuje się w obecnych warunkach zupełnie niewystarczający. Żmudne, empiryczne poszukiwania zmierzające do ustalenia optymalnego składu surowcowego, tak powszechne do ostatnich niemal lat w przemyśle ceramicznym i materiałów ogniotrwałych okazują się nie tylko czasochłonne i kosztowne, ale często nie prowadzą do pożądanego celu uzależniając niejednokrotnie jakość produktu od użycia surowca z jednego, konkretnego źródła.

W tych warunkach niezwykle użyteczne okazały się na przestrzeni lat badania fizykochemiczne prowadzone w szeregu układach dwu,trój- i więcej składnikowych [1,2]. Układy takie, z których jeden lub dwa składniki stanowią często w technologii materiałów ogniotrwałych spotykane tlenki: krzemu i glinu, a trzecim jest tlenek metalu, wciąż jeszcze są badane, a niektóre z nich są znane jedynie w drobnym fragmencie.

Szczegółowe ich poznanie pozwolić może na przewidywanie własności bardziej złożonych mas ceramicznych, a także modyfikację cech wyrobów z nich otrzymywanych. W ten sposób na podstawie badań fizykochemicznych udało się ustalić np. ogólne wskazówki dotyczące zestawiania mas do wyrobów chemoodpornych. Dzięki nim można dziś zmieniając skład chemiczny materiału i dokonując poprawek w procesie technologicznym (przebieg formowania, suszenia, wypalania itp.)uzys

kiwać materiały o dowolnej niemal ługoodporności, wyroby wykazujące odporność na działanie fluorowodoru, a także ceramikę o współczynniku przewodzenia ciepła umożliwiającym zastosowanie jej do budowy wymienników ciepła.

W dziedzinie technologii materiałów ogniotrwałych i wysokoogniotrwałych lata ostatnie przyniosły poważne postępy. Szczególną uwagę zwraca fakt, że główne zainteresowanie badaczy szło w kierunku surowców tlenkowych obok syntez węglików, borków i azotków. Jest to o tyle zrozumiałe, że czyste tlenki pozwalają na osiągnięcie materiałów bardzo trudno topliwych, niejednokrotnie nawet powyżej 3000°C. Z drugiej jednakże strony tworzywa te, pomyślane jako zastępcze w stosunku do deficytowych i nieodpornych w tak wysokiej temperaturze na utlenianie metali, ulegają często podczas zmiany temperatury przemianom fazowym powodującym niszczenie się urządzeń z nich wykonanych, są wrażliwe na działanie wody i pary wodnej, a czasem wykazują nadmierną reaktywność chemiczną. Tego rodzaju wad nie mają, jak to wynika z analizy poznanych już połączeń, glinokrzemiany. Wśród glinokrzemianów szczególnie interesujące są z omawianego punktu widzenia glinokrzemiany metali ziem alkalicznych. Wśród nich układ Al_2O_3-SiO_2-CaO jest bardzo dokładnie zbadany. Od niedawna układ BaO-Al_2O_3-SiO_2 jest przedmiotem szczególnego zainteresowania [3-16], analogiczny natomiast układ zawierający SrO jest właściwie praktycznie w ogóle nieopracowany. Niewątpliwie rzadkość występowania tego rodzaju pierwiastka i w związku z tym perspektywa dość wysokich kosztów produkcji wyrobów zawierających stront w swym układzie, odgrywała przy podejmowaniu tego rodzaju prac określoną rolę. Dokładniejsze jednakże wniknięcie w problem dowodzi, że jakkolwiek ilość strontu występująca w przyrodzie jest w porównaniu np. z wapniem istotnie znikoma,to jednakże jest ona porównywalna z ilościami baru. Bar zaś od szeregu lat traktowany jest poważnie jako składnik materiałów krzemionkowych, zwłaszcza w bardziej odpowiedzialnych konstrukcjach,jak obudowy reaktorów jądrowych itp.

Już orientacyjny przegląd danych literaturowych odnośnie punktów topnienia i ogniotrwałości niektórych zidentyfikowanych i opisanych glinianów i krzemianów strontowych dowodzi, że w układach tych występują związki o wysokiej stosunkowo temperaturze topnienia, a ponadto dane dotyczące mieszanin eutektycznych zdają się świadczyć, że materiały ogniotrwałe wytwarzane w oparciu o glinokrzemiany strontu powinny się odznaczać korzystnymi własnościami technologicznymi.

Położenie strontu w układzie okresowym pozwala przypuszczać, że własności jego powinny być pośrednie między własnościami wapnia i baru. W szczególności takich pośrednich własności należałoby się spodziewać dla glinokrzemianów w porównaniu z glinokrzemianami wapnia i baru. Wiadomo jednak, że dość często w układach zawierających tlenki krzemu i glinu występują pozorne anomalia i odstęp-

stwa od prawa okresowości. Jest to najczęściej spowodowane warunkami powstawania sieci krystalicznych glinianów, krzemianów i glinokrzemianów, gdy w grę wchodzą nie tylko chemiczne własności i potencjały jonizacyjne kationów, lecz dużą rolę odgrywają ich promienie jonowe. W rozważanym przypadku połączeń strontowych przypuszczać należy, biorąc pod uwagę współwystępowanie strontu z wapniem i brak w zasadzie minerałów, w których stront towarzyszyłby barowi, że pod względem zdolności tworzenia struktur glinokrzemianowych stront powinien być zbliżony bardziej do wapnia aniżeli do baru. Zasygnalizować wypada również, że stront posiada promień jonu bardzo zbliżony do promienia jonu lantanowego i być może niektóre własności krystalochemiczne obu tych pierwiastków są zbliżone.

Dane literaturowe

Zarówno w krajowej, jak i zagranicznej literaturze fachowej wzmianek na temat połączeń występujących w układzie $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ jest niewiele. Jedyna skromna praca - to badania Mattsa [17] obejmujące oznaczenie temperatur mięknienia w układzie zawierającym 25-45% SrO, 5-25% Al_2O_3 i 50-70% SiO_2. Z trzech układów podwójnych składających się na rozważany system jedynie układ dwuskładnikowy $Al_2O_3-SiO_2$ jest dokładnie zbadany od dawna, jako jeden z najważniejszych w chemii i technologii krzemianów. Czy jednakże i ten temat jest wyczerpany wolno mieć wątpliwości. Mimo bardzo dokładnych i wieloletnich badań np. nad mulitem stosunkowo niedawno stwierdzono, że topi się on kongruentnie. Dwa pozostałe układy SiO_2-SrO i $SrO-Al_2O_3$ były już badane w ostatnim dziesięcioleciu, trudno jednakże twierdzić, że wszystko zostało w nich definitywnie wyjaśnione. Znane są natomiast własności i punkty przemian polimorficznych wszystkich tlenków składowych. Poniżej zostaną nieco dokładniej omówione układy cząstkowe układu potrójnego $SiO_2-Al_2O_3-SrO$.

Tlenek krzemu - SiO_2

Tlenek krzemu w temperaturze otoczenia występuje w postaci β - kwarcu krystalizując w układzie trygonalnym. Jego gęstość wynosi 2,65. W temperaturze 573°C przechodzi on odwracalnie w heksagonalny α-kwarc o gęstości 2,51. Przemiana α-kwarcu w α-trydymit zachodzi w temperaturze 870°C i towarzyszy jej znaczne powiększenie objętości materiału dochodzące do 16%. Wysokotemperaturowa odmiana heksagonalnego trydymitu o ciężarze właściwym 2,23 może zostać przechłodzona i wystąpić w postaci metatrwałej w szerokich granicach temperatury. Dotyczy to również regularnego krystobalitu,któ-

ry jest trwały w zasadzie powyżej 1470°C. Tlenek krzemu topi się w temperaturze 1713°C.

Jak wynika z temperatur przejścia i zakresów trwałości poszczególnych odmian SiO_2 w reakcjach w fazie stałej, przebiegających powyżej 1300°C, uczestniczyć będzie przede wszystkim krystobalit, ewentualnie trydymit, o ile w wyniku szybkiego ogrzewania nie nastąpi pełna krystobalizacja materiału. W przypadku prowadzenia procesu w temperaturze jeszcze wyższej krzemionka może wystąpić po ochłodzeniu w postaci szkliwa.

Tlenek glinu - Al_2O_3

Tlenek glinu o temperaturze topnienia 2015°C należy do najbardziej chemicznie trwałych, mechanicznie wytrzymałych i wysokotopliwych tlenków. Wypalony w wysokiej temperaturze (ponad 1400°C) jest nierozpuszczalny w kwasach nieorganicznych, nie ulega nawet działaniu fluorowodoru. Tlenek glinu, a w szczególności jego odmiana korund, jest całkowicie odporny na działanie atmosfery zarówno utleniającej jak i redukującej do 1900°C. Związek ten występuje w kilku postaciach polimorficznych. W przyrodzie występuje on tylko w jednej trygonalnej postaci krystalograficznej określonej jako korund. Postać ta jest termodynamicznie trwała w całym zakresie temperatur. Powstaje ona także przez prażenie niektórych minerałów zawierających uwodniony tlenek glinu, np. diaspor [18,19]. Druga regularna odmiana, γ-Al_2O_3 jest modyfikacją metatrwałą i w sprzyjających warunkach przechodzi ilościowo w trwałą postać α. Podczas ogrzewania początek tej przemiany daje się zaobserwować już w temperaturze 950°C, a w temperaturze 1200° może ona już być zupełna. Przemiana ta jest egzotermiczna:

$$\gamma\text{-}Al_2O_3 = \alpha\text{-}Al_2O_3 \qquad H = -7{,}75 \text{ kcal/mol}$$

Modyfikacja γ powstaje podczas dehydratacji termicznej bemitu (γ-$Al_2O_3 \cdot H_2O$) lub hydrargitu ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) w temperaturze poniżej 950°C. Dokładniejsze studia nad tlenkiem glinu przeprowadzone przez różnych autorów dowiodły, że przez prażenie różnych rodzajów uwodnionego tlenku glinu lub też soli glinowych otrzymuje się pośrednio szereg innych modyfikacji krystalicznych Al_2O_3. I tak np. Day i Hill [20] odwadniając gibsyt w zależności od sposobu prowadzenia procesu otrzymali odmiany ψ, κ jako przejściowe między wodorotlenkiem, a formą α, zaś odwadniając bayeryt otrzymali postać γ, z której poprzez formy δ i θ dochodzono do trwałej modyfikacji α-korundu.

Stumpf, Russell, Newsome i Tucker [21] ogrzewając bayeryt wyróżnili następujące punkty przejścia: w temperaturze 400°C przecho-

dził on w η-Al_2O_3, ten z kolei przy 1000°C w θ-Al_2O_3 i wreszcie około 1200°C powstawała modyfikacja trwała korundu. Hütting i Ginsberg [22], a następnie Stirland, Thomas i Moort [23] stwierdzili, że przemiana modyfikacji γ w postać α następuje w temperaturze wyższej, aniżeli sądzono dotychczas, a mianowicie w granicach 1100-1300°C. Podobne doświadczenia, przeprowadzone przez Kalininę [24] na przykładzie termicznego rozkładu azotanu glinu i siarczanu glinu, doprowadziły do analogicznych wyników. Wg Kraceka [25] γ-Al_2O_3 regularny (c.wł. 3,619) otrzymywany jest również przez elektrolityczne utlenianie glinu. Ponadto istnieje jeszcze odmiana regularna ε-Al_2O_3 otrzymywana w wyniku bombardowania elektronami odmiany α.

Znane są też roztwory stałe tlenku glinu z niektórymi tlenkami alkalicznymi. Dawniej sądzono że jest to odmiana β-Al_2O_3. Wg nowych źródeł tlenek zawiera zanieczyszczenia w strukturze, które decydują o formie jego występowania. Odmiana mniemanego β-Al_2O_3 otrzymywana z glinianów sodu i potasu posiada rzeczywisty skład odpowiadający $Na_2O.11Al_2O_3$ [26]. Modyfikacje nietrwałe odznaczają się szczególną aktywnością chemiczną, czym się zdecydowanie różnią od odmiany α.

T l e n e k s t r o n t u - SrO

Tlenek strontu w odróżnieniu od poprzednich tlenków stosowany jest do syntez nie bezpośrednio, a pośrednio w postaci związków. Powodem tego jest duża reaktywność i higroskopijność SrO.
Najczęściej stosowany jest węglan strontu, który ulega rozkładowi do tlenku w próżni w temperaturze 1300-1400°C, pod ciśnieniem 1 atmosfery natomiast w temperaturze 1500-1600°C [27]. Analogicznie drogą termicznego rozkładu otrzymać można tlenek z wodorotlenku (temperatura rozkładu 500-850°C).
Całkowitemu rozkładowi do SrO ulegają także inne sole (azotany, szczawiany w temperaturze 1100°C [28]). Badanie rentgenograficzne tlenku strontu przeprowadzone w zakresie temperatur od 20-875°C nie wykazały obecności odmian polimorficznych [29]. Tlenek strontu krystalizuje w układzie regularnym. Gęstość związku obliczona na podstawie stałych sieciowych określonych rentgenograficznie powinna wynosić 5,023 [30] w temperaturze otoczenia, a 4,63 w temperaturze 825°C [30]. Metoda piknometryczna dla SrO uzyskanego przez prażenie do 1450°C wodorotlenku strontowego wykazuje tylko 4,078 [31].

U k ł a d $SrO - SiO_2$

Badaniem o znaczeniu podstawowym nad układem tlenek strontu - tlenek krzemu zajmował się jeszcze w roku 1921 Eskola [3]. Oznaczeń dokonywał na próbkach otrzymywanych ze spieczenia w temperaturze ok. 1300°C sproszkowanych mieszanin zawierających kwarc i węglan strontu. Stwierdził on istnienie dwóch związków w tym układzie, a mianowicie ortokrzemianu $SrO.SiO_2$ o temperaturze topnienia 1580°C i metakrzemianu $2SrO.SiO_2$. W poszukiwaniu związków chemicznych i eutektyków oparł się on na analogii ze związkami wapnia. Modyfikacje dla linii likwidusu w temperaturze 1693°C wprowadził Greig [32]. Niektóre własności, między innymi temperaturę topnienia odkrytych przez Eskolę krzemianów strontu oznaczali Sztein [33] i Nacken [34]. Część prac poświęconych krzemianom strontu dotyczy ważnego z punktu widzenia występowania w przyrodzie problemu reakcji z analogicznymi połączeniami wapnia [35,36,37].

Preparatywne otrzymywanie krzemianów strontowych było przedmiotem prac niektórych następnych badaczy. I tak Hoffmann [38] otrzymywał $SrSiO_3$ z mieszaniny węglanu strontu i kwarcu przez ogrzewanie jeden dzień w temperaturze 600-800°C, a następnie przez 10 dni w temperaturze 1050°C. Daniel i Tscheischwili [39] uzyskali z analogicznych surowców zmieszanych w stosunku stechiometrycznym krystalograficznie prawidłowy metakrzemian strontu. Zupełnie do identycznych wyników doszli Frechette i Andrews [40] wychodząc z półwodnego octanu strontu i uwodnionej krzemionki oraz wypalając tę mieszaninę w temperaturze 1350°C.

Mimo wymienionych prac dopiero w 1952 r. Nurse [41] wykrył istnienie nowego, trzeciego krzemianu strontu $3SrO.SiO_3$. Jako surowce stosował on tlenek strontu, chlorek strontu i krzemionkę. W wyniku swych prac uzyskał kryształy Sr_3SiO_5 i scharakteryzował je pod względem krystalograficznym.

Najbardziej wyczerpujące badania w omawianym układzie wykonali w ostatnich latach Głuszkowa i Keler [42]. Stosując między innymi kompleksową analizę termiczną i metody rentgenograficzne stwierdzili oni, że z mieszaniny węglanu strontu i krzemionki uzyskuje się początkowo wyłącznie ortokrzemian. Reakcja zaczyna się już w temperaturze 900°C. Jeśli skład mieszaniny odpowiadał stechiometrycznej zawartości tlenków w metakrzemianie - w temperaturze 1300°C zachodziła następna przemiana z wytworzeniem metakrzemianu strontowego. W przypadku gdy stosunek stechiometryczny nie był zachowany, a zastosowano nadmiar strontu - badacze ci uzyskali powyżej temperatury 1100°C krzemian trójstrontowy obok ortokrzemianu.

Pod względem praktycznym znaczenie tego układu sprowadza się głównie do technologii materiałów wiążących, krzemiany strontu bowiem mają pod tym względem własności zbliżone do analogicznych połączeń wapnia. Stosowane są obok krzemianów barowych jako składnik

cementów dla celów specjalnych, odpornych na wodę morską, odznaczających się w odróżnieniu od cementów wapniowych ogniotrwałością, a przede wszystkim nieprzenikliwością w stosunku do promieni rentgenowskich.

Badaniem krzemianów strontu z punktu widzenia zastosowania ich w technologii materiałów wiążących zajmowali się Braniski [43], Siergiejewa, Głuszkowa, Keler [42] i Żurawlew [44].

Poprzednio wspomniano o spodziewanej analogii między wapniem a strontem z punktu widzenia ich własności. Sprawdzeniem tej hipotezy zajmowali się między innymi Massazza [45], Toropow, Bojkow i Apinites [46], Carlson i Wells [47] oraz Braniski [48]. Badania ich dotyczyły głównie roztworów stałych krzemianów trójwapniowego i trójstrontowego. Stwierdzili oni znaczne odstępstwa, a w szczególności Nurse [41] wykazał, że nie są one izomorficzne. Różnice między własnościami krzemianów o analogicznym składzie chemicznym strontu i baru zestawił Kracek [49]. Wartenberg i Gurr [50] zwrócili uwagę na wyższe temperatury topnienia związków strontu w porównaniu z podobnymi połączeniami wapnia i baru.

Wyznaczaniem ciepła tworzenia ortokrzemianu i metakrzemianu strontu zajmowali się Barany, King i Todd [51].

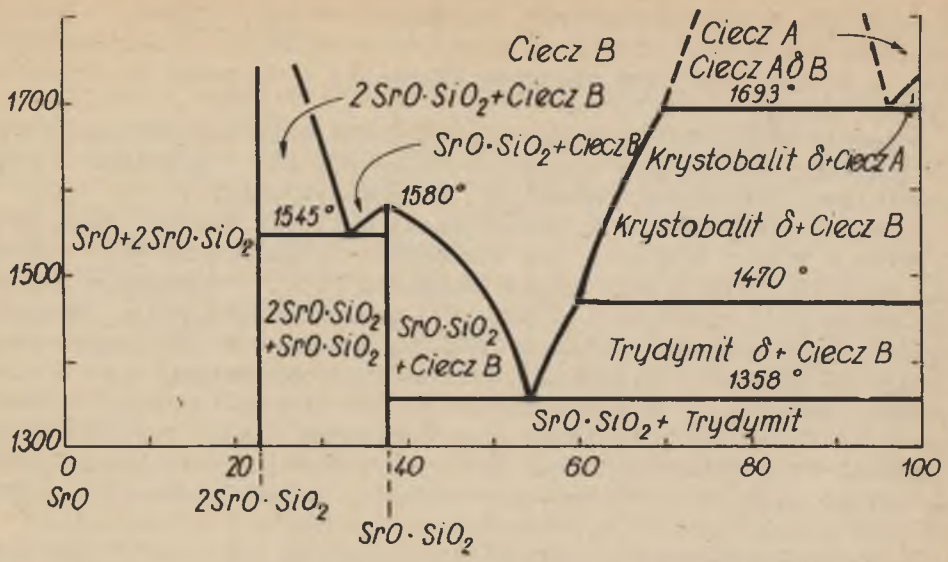
Układ $SrO - SiO_2$ zbadany przez Eskolę przedstawia rys.1.

U k ł a d $Al_2O_3 - SiO_2$

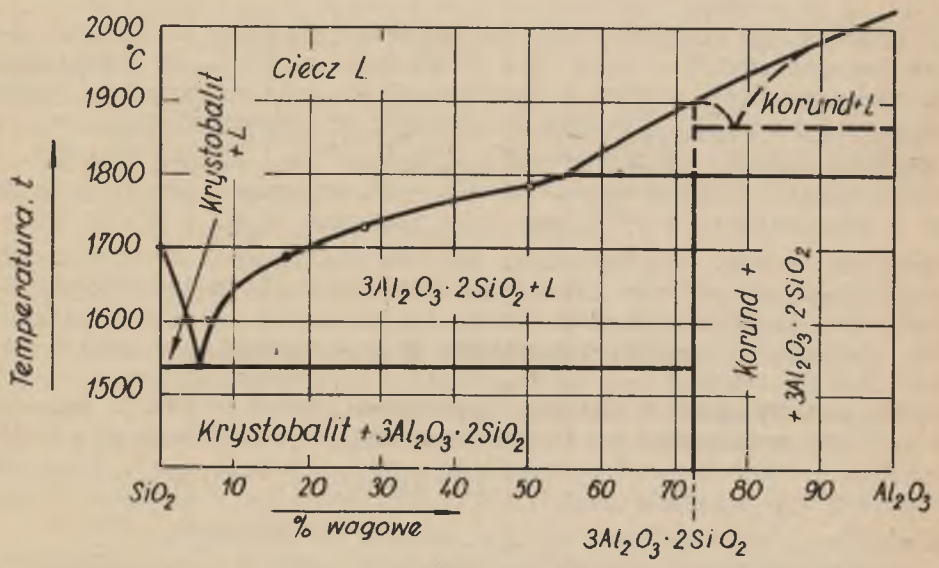
Układem tym zajmowano się już w roku 1909 [52]. Dokładne badania przeprowadzili w roku 1924 Bowen i Grieg [53], co doprowadziło do opracowania go w formie praktycznie do dziś stosowanej, przedstawionej na rys.2. Autorzy ci stwierdzili występowanie w tym układzie jednego związku mulitu ($3Al_2O_3.2SiO_2$) topiącego się inkongruentnie w temperaturze 1810°C oraz wyznaczali punkt eutektyczny o temperaturze 1545°C przy 5,5% wagowych Al_2O_3 i 94,5% SiO_2. Opracowanie tego układu należy dziś do klasycznych w fizykochemii krzemianów. W ostatnim dziesięcioleciu ponowili badania nad nim Toropow i Gałachow [54]. W wyniku dokonali oni zmian w części układu, obejmującej wysokie zawartości Al_2O_3. Wykazali, że układ posiada 1 związek chemiczny, mulit, topiący się kongruentnie.

Badania Toropowa potwierdził Budnikow, Trestjatskij i Kuszakowskij w pracy nad mulitem [55]. Ustalili, że mulit topi się kongruentenie w 1900°C ± 20° i określili punkt eutektyczny w temperaturze 1870°C o składzie 22,7% SiO_2 i 77,3% Al_2O_3. W badaniach zastosowali analizę termiczną rentgenowską i mikroskopową.

Wymienione wyżej zmiany w układzie SiO_2-Al_3O_3 naniesiono na rys.2 linią przerywaną.



Rys.1. Układ SrO - SiO_2 (wg P. Eskoli)



Rys.2. Układ Al_2O_3 - SiO_2 (wg N.L. Bowena i I.W. Griega)

U k ł a d $SrO - Al_2O_3$

O ile układ tlenek glinu-tlenek krzemu jest zbadany bardzo dokładnie, a układ tlenek strontu-tlenek krzemu z uwagi na znaczenie dla technologii specjalnych cementów również zajmował wielu badaczy, o tyle system $SrO-Al_2O_3$ był przedmiotem dorywczych tylko i niewyczerpujących studiów.

Pukall [56] drogą spiekania mieszanin węglanu strontu z tlenkiem glinu otrzymał trzy związki: $3\ SrO.Al_2O_3$, $2\ SrO.Al_2O_3$ oraz $SrO.Al_2O_3$. Niekompletne dane tego autora nie są poparte ani analizą rentgenograficzną, ani też inną formą analizy fazowej.

Wartenberg i Reusch [57] zajmowali się fragmentem układu $SrO-Al_2O_3$ w zakresie ponad 60% SrO. Podali oni ogólnikowo, że układ ten wykazuje znaczne podobieństwo do układu $CaO-Al_2O_3$, a ponadto zaznaczyli obecność związku $SrO.Al_2O_3$ nie precyzując żadnych innych własności, nawet temperatury topnienia.

Langerquist, Wallmark i Westgern [58] przeprowadzili serię pomiarów rentgenograficznych w tym układzie. Próbki preparowali oni przez zmieszanie surowców w odpowiednim stosunku, a następnie stopienie sprasowanej pastylki w płomieniu gazowo-tlenowym. Stop proszkowali ponownie i prażyli przez tydzień w tyglu platynowym w temperaturze 1050°C. Tak otrzymany preparat poddawali analizie rentgenograficznej metodą Debeya-Scherrera przy użyciu anody Cr. Na podstawie uzyskanych wyników wyliczali stałe sieciowe.

W wyniku tych badań stwierdzili w rozważanym układzie występowanie:

a) regularnego $3SrO.Al_2O_3$, analogicznego z $3CaO.Al_2O_3$,

b) niskosymetrycznego $SrO.Al_2O_3$ odpowiadającego $CaO.Al_2O_3$,

c) jednoskośnego $SrO.2Al_2O_3$ analogu $CaO.2Al_2O_3$,

d) oraz związku, którego wzór określili jako $3SrO.16Al_2O_3$ czyli odpowiednik związku wapnia, któremu przypisywali skład $3CaO.16Al_2O_3$. Nie znaleźli natomiast glinianu strontowego, który można by zestawić z istniejącym w porównywanym systemie połączeniem $12CaO.7Al_2O_3$.

Również w późniejszym okresie przeprowadzone przez Langerquista, Signe a i Westergrena pomiary rentgenograficzne wykonane na próbkach zestawionych z mieszanin o różnym możliwym składzie stechiometrycznym wykazały obecność tylko 4 glinianów strontu w porównaniu z pięcioma glinianami wapnia. Pod względem budowy krystalicznej stwierdzili oni analogie między glinianami wapnia a strontu z tym, że związek $3SrO.16Al_2O_3$ uznali za izomorficzny z $\beta-Al_2O_3$. Nie udało się im też oznaczyć dokładnie parametrów sieci jednoskośnego $SrO.Al_2O_3$.

Znacznie dokładniej zajął się rozważaniem układu $SrO-Al_2O_3$ Massazza [59] dokonując szeregu doświadczeń oraz poddając krytycznej analizie dotychczasowe dane literaturowe. Stwierdził on występowanie nie znalezionego przez poprzedników związku $4SrO.Al_2O_3$ i nie posiadającego odpowiednika wśród glinianów wapnia, przy czym określił on dwie postacie krystalograficzne, w jakich ten związek występuje: wysoko- i niskotemperaturową.

Badania tego autora skoncentrowały się głównie w zakresie znaczniejszych stężeń SrO w mieszaninie substratów ($4SrO.Al_2O_3$ do $3SrO.Al_2O_3$). Pozostałą część układu potraktował bardziej pobieżnie, opierając się raczej na danych niesprawdzonych lub domniemanych, co zresztą uwidocznił na opracowanym przez siebie diagramie. Późniejsze prace Massazzy dotyczą doświadczeń nad oznaczeniem ciepła tworzenia roztworów stałych w układzie $SrO.Al_2O_3-CaO.Al_2O_3$ [60].

Brisi i Abbattista [61] oznaczali ciepło rozpuszczania glinianów strontu w 4,36 n Hcl w temperaturze otoczenia i obliczyli następnie ciepło tworzenia się z tlenków: $SrO.Al_2O_3$ (-92 cal/g), $3\ SrO.Al_2O_3$ (-57 cal/g), α-$4SrO.Al_2O_3$ (-38 cal/g) i β-$4SrO.Al_2O_3$ (-43) cal/g).

Układ $SrO - Al_2O_3 - SiO_2$

Badania w obszarze trójskładnikowego układu obejmującego glinokrzemiany strontu były bardzo wyrywkowe i ograniczone, tak że praktycznie układ ten nie jest w całości opracowany.

Eskola [3] podaje niektóre własności optyczne związku określanego jako skaleń strontowy, któremu przypisuje wzór $SrO.Al_2O_3.2SiO_2$. Temperatury topnienia nie oznaczał, określając ją jako bardzo wysoką (ponad 1700°C). Prażąc stechiometryczną mieszaninę tlenków uzyskiwał bardzo małe wydajności substancji krystalicznej, synteza powiodła się dopiero przy stosowaniu metody wanadynianowej [3]. Według tego autora skaleń strontowy charakteryzuje się współczynnikami załamania światła $\alpha = 0,576$, $\beta = 1,582$ oraz $\gamma = 1,586$, krystalizuje prawdopodobnie w układzie trójskośnym, a jego ciężar właściwy wynosi 3,043. Tworzy roztwory stałe z analogicznym związkiem wapnia.

Watts [17] oznaczał ogniotrwałości niektórych mieszanin tlenków strontu, krzemu i glinu i otrzymane wyniki opracował w postaci wykresu trójkątnego zawierającego się w granicach 25-45% SrO, 5-25% Al_2O_3 oraz 50-70% SiO_2. Otrzymane przez niego wyniki nie odbiegały w zasadzie od analogicznych pomiarów wykonanych dla układu zawierającego Ca zamiast Sr. W przebadanym przedziale stwierdza występowanie eutektyku, który odpowiada ogniotrwałości 1155°C.

Dane Eskoli zawarte są w pracy poświęconej krzemianom baru i strontu, natomiast wyniki Wattsa opublikowane zostały w postaci krótkiego komunikatu.

Analizę podobieństwa i różnic między cementami wapniowymi, strontowymi i barowymi na podstawie potrójnych diagramów, między innymi na układzie $SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ dokonał Braniski [62].

Zakres pracy

Jak wynika z powyższego omówienia literatury przedmiotu, w układzie trójskładnikowym $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ jedynie układ dwuskładnikowy $Al_2O_3 - SiO_2$ jest zbadany w zasadzie wyczerpująco, a nieco bardziej dokładnie układ $SrO-SiO_2$. Układ $SrO-Al_2O_3$ do tej pory stanowi temat prac badawczych. Odnośnie związków i mieszanin zawierających wszystkie trzy komponenty suma wiadomości dotąd zgromadzonych jest bardzo niewielka.

Układ $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ jako wysoce interesujący z uwagi na szereg własności, między innymi wysoką ogniotrwałość i nieprzenikliwość promieni rentgenowskich, wymaga opracowania tak z teoretycznego punktu widzenia jak i ustalenia najwyższych i najniższych temperatur topnienia w nim występujących, co stanowić może o przyszłości technologicznej ewentualnych materiałów strontowych lub zawierających dodatek strontu.

Biorąc pod uwagę możliwości zastosowania mas ceramicznych opartych pod względem składu o ten układ, a także mając na uwadze celowość uzupełnienia znajomości glinokrzemianów ziem alkalicznych, podjęto niniejszą pracę zmierzającą do uzupełnienia i wyjaśnienia spornych zagadnień w zakresie równowag fazowych w układzie ciecz-ciało stałe dla $SrO-Al_2O_3$, co do którego istnieją w literaturze rozbieżności, i w którym pewne zakresy stanowiły teren raczej hipotez aniżeli eksperymentalnie sprawdzonych danych. Podjęto też próbę pierwszego bardziej kompletnego opracowania analogicznego zagadnienia w całym systemie trójskładnikowym.

Jako zasadniczy cel pracy postawiono określenie składu i stwierdzenie charakteru związków występujących w tym układzie, a ponadto wyznaczenie temperatur topnienia o różnej zawartości składników.

Jako metodykę badawczą wydawało się celowe zastosowanie normalnej metody analizy krzywych wyrażających zależność temperatury topnienia mieszanin od składu, popartej szeroko zastosowaną analizą rentgenowską, a w pewnych zakresach analizą termograficzną.

W toku doświadczeń wynikły pewne zagadnienia uboczne, które wskazywały na celowość dokonania choćby orientacyjnych pomiarów kinetycznych. Pomiary takie wykonane zostały na przykładzie warunków i szybkości tworzenia się jednego z glinianów strontowych, przy zastosowaniu metody rentgenowskiej.

2. CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

2.1. Plan pracy

Realizację zamierzonego celu rozpoczęto od nakreślenia ogólnego planu pracy oraz ustalenia metodyki oznaczeń. Jako zagadnienie pierwszoplanowe stanowiące podstawę dalszych badań przyjęto oznaczanie charakterystyki rentgenowskiej stosowanych surowców. Znajomość bowiem charakterystyki jest nieodzowna do poprawnego przeprowadzenia analizy rentgenowskiej przy ustalaniu składu fazowego poszczególnych próbek. Jako kolejny punkt planu przyjęto zbadanie układu dwuskładnikowego $SrO-Al_2O_3$ tak pod względem przebiegu krzywych topnienia jak i składu fazowego.

W oparciu o analizę fazową układu postanowiono przystąpić do uzyskania czystych związków (glinianów strontu) i określić charakterystykę dyfrakcyjną ich rentgenogramów. Równocześnie z syntezą glinianów strontu postanowiono przystąpić do określenia temperatury tworzenia się tych związków metodą termograficzną.

Jako ostatni punkt przewidziano opracowanie układu trójskładnikowego w sensie wyznaczenia temperatur topnienia oraz znalezienia składu fazowego poszczególnych mieszanin w stanie równowagi w temperaturze topnienia.

Przeprowadzenie doświadczeń postanowiono dokonać w oparciu o chemiczne metody analityczne, o analizę termograficzną i rentgenowską oraz przy pomocy oznaczeń temperatur topnienia poszczególnych próbek.

2.2. Metodyka badań

2.2.1. Surowce wyjściowe i przygotowanie próbek

Zgodnie z teorią Hedvella szybkość reakcji w fazie stałej uwarunkowana jest ogólną zdolnością reagowania w zależności od:

a) defektów w sieci przestrzennej,

b) dyfuzji powierzchniowej,

c) wymianę miejsc przez elementy obu sieci krystalicznych i zrastanie się ze sobą oddzielnych kryształów będących zalążkiem nowego związku i

d) wzmożonego reagowania ze sobą składników w temperaturach przemian polimorficznych lub rozkładu związków.

Przyjęto za zasadę stosowania jako surowców:

a) węglanu strontowego rozkładającego się w temperaturze 1350°C

b) odmiany γ- Al_2O_3, która w zakresie 900-1250°C ulega przemianom polimorficznym oraz

c) krzemionki w postaci β- kwarcu.

Węglan strontu ch.cz. pochodził z produkcji Polskich Odczynników Chemicznych.

Tlenek glinowy otrzymywano przez prażenie siarczanu glinowego ch.czystego w temperaturze 750°C, aby uzyskać jego formę szczególnie aktywną [24].

Tlenek krzemu SiO_2 użyty był w postaci pyłu kwarcowego. Kwarc górski przemielono w młynie stalowym, przesiano przez sito 10000 oczek/cm2, trawiono kwasem solnym następnie azotowym. Produkt dokładnie przemyty prażono w temperaturze 450°C. Tak przygotowany kwarcyt zawierał 99,95% SiO_2 i służył już bezpośrednio jako materiał wyjściowy do zestawienia próbek.

Wymienione surowce o rozdrobnieniu 10000 oczek/cm^2 odważano w odpowiednich stosunkach procentowych wagowych lub molowych. Odważki po półgodzinnym mieszaniu z równoczesnym ucieraniem w moździerzu agatowym pastylkowano i prażono wstępnie w piecu silitowym w temperaturze 1350°C przez 5 godzin.

Ogólna ilość wyjściowej mieszaniny składników dla każdej próbki wynosiła 100 g. Ilość pastylek wyformowanych dla każdej próbki wahała się od 7-10 w zależności od ciężaru właściwego wzajemnie mieszanych składników.

Dla stworzenia korzystnych warunków dla reakcji w fazie stałej przeprowadzono dokładną homogenizację i rozdrabnianie próbek po każdym prażeniu.

Wstępnie wyprażone próbki, w których węglan strontu uległ częściowemu rozkładowi do SrO ponownie rozdrabniano i ucierano w moździerzu, po czym formowano w pastylki o średnicy 15 mm i wysokości 10 mm oraz w walce o Ø = 3 mm i wysokości 20 mm. Próbki prasowano na sucho pod ciśnieniem 1000-1500 kG/cm^2. Wypalanie prowadzono jak poprzednio w piecu silitowym w temperaturze 1300-1350°C przez 24 godziny. Wypalone próbki umieszczano w eksikatorze próżniowym, stwierdzono bowiem, że próbki o zawartości dochodzącej do 90% SrO rozsypywały się na powietrzu, co dowodziło zwiększania objętości skutkiem reagowania z wilgocią i zawierającą CO_2 atmosferą oraz tworzenia się $Sr(OH)_2$ i $SrCO_3$.

Wszystkie serie próbek w ten sposób przygotowane poddawano analizie chemicznej kontrolując skład ilościowy próbek i oznaczając stront metodą wagową i fotometryczną [63,64,65].

Ponieważ przewidywano powstawanie w fazie stałej związków wysokotopliwych, zachodziła konieczność stosowania do reakcji odpo-

wiednio podwyższonej temperatury. W tym celu poprzednio otrzymane próbki poddawano dodatkowej obróbce termicznej w tyglowym piecu kryptolowym typu Kurnakowa pracującym w zakresie do 1900°C. Próbki ogrzewano, stopniowo podnosząc temperaturę co godzinę o 100°C do momentu stwierdzenia powstawania na powierzchni próbek fazy szklistej.

2.2.2. Oznaczanie temperatur topnienia

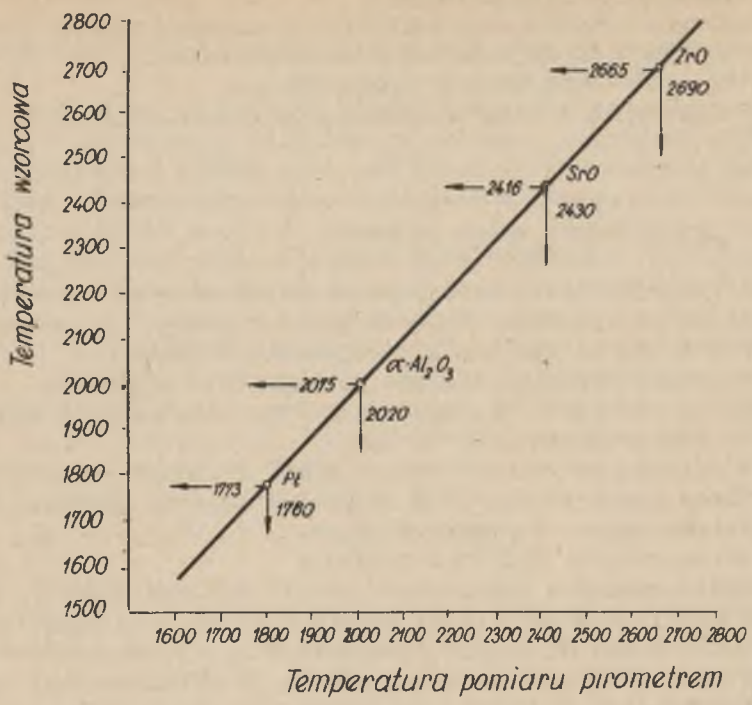
Ponieważ liczono się z bardzo wysokimi temperaturami topnienia, do doświadczeń posłużono się specjalnymi piecami. Pomiary poszczególnych próbek prowadzono raz w piecu rurowym Tammanna i powtarzano kilkakrotnie w piecu specjalnej konstrukcji z palnikiem acetylenowotlenowym. Do pieca Tammanna o mocy 50 KW z rurą grafitową 120 x 100 x 740 mm pracującym do 2500°C wprowadzano próbki w formie walców o średnicy 3 mm i wysokości 20 mm umieszczone na podstawkach (krążkach) wykonanych z tlenku cyrkonu z dodatkiem 10% krzemianu cyrkonowego. Podczas ogrzewania przez piec przepuszczano azot.

W oparciu o studia literaturowe zbudowano specjalny piec, którego zasadniczą częścią jest rura z tlenku cyrkonu o średnicy 20 mm, otoczona materiałem porowatym korundowym i obudowana blachą miedzianą. Do rury wprowadzano ruchomy w kierunku pionowym trzon kwarcowy zakończony płytką z tlenku cyrkonu, na której umieszczano próbkę w postaci walca, wyformowaną jak wyżej. Od góry odbywało się nagrzewanie próbki przy pomocy palnika acetylenowo-tlenowego. Temperaturę płomienia regulowano dopływem gazów na zaworach redukcyjnych butli.

Wzdłuż osi poziomej pieca rozmieszczone są dwa otwory; jeden którym wprowadzano azot (gaz obojętny), który usuwał powstające przy spalaniu acetylenu gazy, a równocześnie oczyszczał pole widzenia w otworze poziomym i drugi, który służył jako wziernik dla pirometru optycznego. Przy pomiarach przeprowadzanych w tym piecu różnice pomiędzy poszczególnymi próbkami jednej serii wynosiły ±15 ÷ ±20°C. Temperaturę kontrolowano przy pomocy wzorcowego pirometru optycznego częściowego promieniowania firmy Medingen o zakresie do 3000°C.

Dla ustalenia poprawek wynikających z różnicy między teoretyczną temperaturą topnienia a wskazaniami pirometru przeprowadzono oznaczenie temperatury topnienia próbek wzorcowych, mianowicie: tlenku cyrkonu, którego temperaturę topnienia przyjęto 2665°C, tlenku strontu (2415°C) tlenku glinu (2015°C) i platyny (1773°C) [66].

Krzywą charakterystyczną dla pirometru oraz wskazania wzorcowej temperatury podano na rysunku 3. W toku kontroli wskazań pirometru stwierdzono, że charakterystyczna dla SrO zdolność silnego świecenia nie przeszkadza w pomiarze.



Rys.3. Wzorcowanie pirometru

Technika pomiaru temperatury topnienia

Oznaczanie temperatury topnienia przeprowadzano na pręcikach grubości 3 mm. W momencie, gdy wierzchołek próbki pod wpływem nagrzewania go płomieniem palnika zaczynał się topić i ciecz stawała się ruchliwa, dokonywano pomiaru temperatury. Czynność tę powtarzano na tym samym pręciku 3-4 razy, przyjmując za temperaturę topnienia w dużej serii pomiarów odczyt pirometru kilkakrotnie powtarzający się lub też wartość średnią z 4 bliskoznacznych pomiarów. Dla wyznaczenia punktu na wykresie dokonywano pomiarów na kilku próbkach o tym samym składzie. Wielokrotne oznaczanie temperatury topnienia poszczególnych serii prób pozwoliły na ustalenie właściwego momentu, w którym następowało topnienie próbki.

2.2.3. Badania rentgenograficzne

Cechy strukturalne próbek określano przy pomocy zdjęć rentgenowskich (metodą proszkową Debye'a-Scherrera).

Analizę rentgenograficzną z reguły prowadzono na próbkach, których obróbkę termiczną omówiono w rozdziale poprzednim. W niektórych jednak przypadkach wymagały one dodatkowego nagrzewania, które prowadziło do uzyskania właściwej struktury krystalicznej. W tym celu próbkę w kształcie walca ogrzewano w piecu Kurnakowa do temperatury topnienia, a następnie gwałtowanie schładzano na powietrzu. Nadtopione walce rozcierano na proszek przechodzący przez sito 10000 oczek/cm^2 i wyżarzono w piecu przez 6 godzin w temperaturze o 300-400° niższej od temperatury topnienia próbki.

Do badań rentgenowskich używano różnego typu aparatów, a więc aparatu VEM (produkcji NRD), aparatu radzieckiego URS-58 oraz dyfraktometru jonizacyjnego URS-50-I.

Do zdjęć metodą proszkową używano kamer walcowych, a mianowicie: VEM o średnicy 114,6 mm oraz RKD produkcji Katedry Fizyki Uniwersytetu Moskiewskiego o średnicy 57,5 mm.

Technika eksperymentów była następująca:

Substancję proszkową napylano na pręcik szklany pokryty balsamem kanadyjskim. Do naświetlania próbek w normalnych aparatach rentgenowskich dla widma na błonie fotograficznej stosowano anodę miedzianą używając filtra niklowego grubości 21 mikronów. Czas naświetlania próbek wynosił 6 godzin. Rentgenogramy wykonywano metodą symetryczną i asymetryczną.

Przy stosowaniu dyfraktometru jonizacyjnego posługiwano się anodą Co i Cu.

Szybkość obrotowa stolika wynosiła od 3-1°/min, zależnie od rodzaju oznaczenia

Do interpretacji proszkowych rentgenogramów oraz identyfikacji poszczególnych refleksów widma rentgenowskiego posłużono się tablicami ASTM oraz materiałami zawartymi w literaturze przedmiotu [67,68,69,70,71,72].

Rentgenowską charakterystykę dyfrakcyjną wzorców oraz związków związanych z układem $SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ podano w tablicy 1.

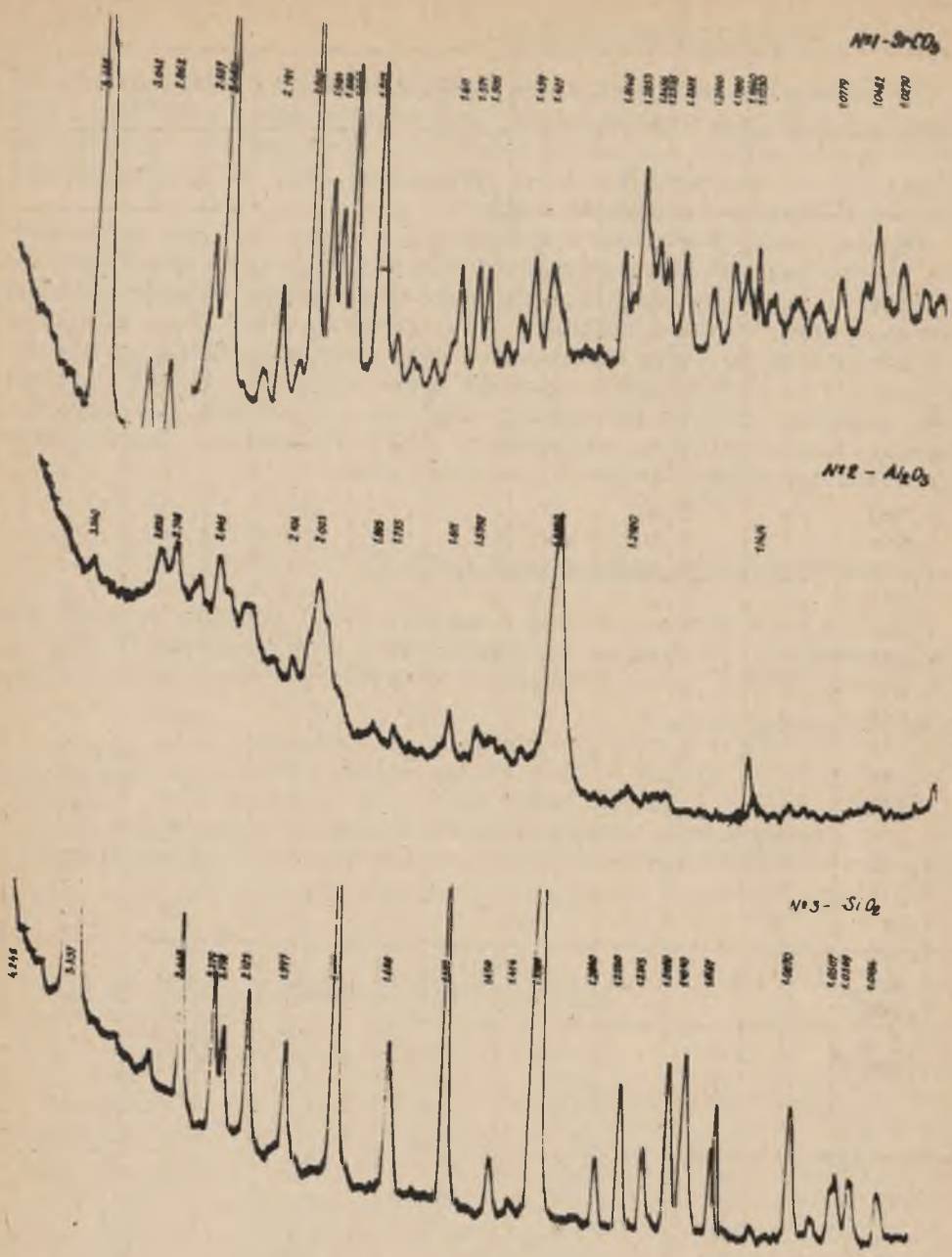
Tablica 1

Rentgenowska charakterystyka dyfrakcyjna wzorców oraz związków z układu $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ (na podstawie literatury)

γ-Al_2O_3		$SrCO_3$		SrO		SrO . SiO_2		2SrO . SiO_2	
d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I
2,835	41	3,53	100	2,97	100	3,57		4,864	2
2,71	50	2,56	8	2,58	86	2,93		4,004	2
2,57	3	2,45	40	1,82	71	2,06		3,305	2
2,445	50	2,18	8	1,55	43	1,914		3,262	5
2,3	41	2,05	40	1,485	14			2,990	3
2,245	31	1,98	8	1,29	14			2,936	3
2,015	50	1,90	16	1,182	29			2,854	10
1,90	41	1,81	32	1,151	14			2,823	8
1,794	13			1,050	29			2,807	8
1,734	3							2,752	1
1,605	3							2,720	1
1,536	25							2,548	2
1,479	13							2,427	1
1,449	19							2,384	4
1,40	25							2,306	4
1,386	100							2,285	5
1,288	6							2,204	2
1,258	3							2,149	3
1,231	3							2,123	4
1,108	3							2,038	4
								1,433	1
								1,427	1
								1,416	2
								1,408	1
								1,359	5
								1,350	1
								1,309	3
								1,279	2
								1,270	1
								1,261	3
								1,259	1
								1,224	1
								1,217	1
								1,214	1
								1,205	1
								1,196	3

cd. tablicy 1

$3SrO.SiO_2$		$3SrO \cdot Al_2O_3$		$3SrO.Al_2O_3.6H_2O$		$SrO \cdot 6Al_2O_3$	
d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I
3,595	1	5,6	40	5,35	100	3,65	50
3,512	1	4,3	20	3,49	90	2,91	20
2,967	4	3,95	30	3,26	70	2,78	50
2,903	10	3,62	20	2,91	100	2,75	50
2,804	1	3,46	30	2,77	20	2,70	50
2,737	1	3,22	40	2,65	60	2,63	100
2,675	4	3,15	20	2,55	40	2,48	100
2,444	5	3,03	40	2,38	90	2,41	20
2,337	8	2,92	40	2,29	20	2,39	20
2,187	5	2,88	40	2,11	90	2,36	20
1,891	2	2,80	100	1,91	30	2,29	50
1,808	6	2,50	60	1,87	70	2,20	70
1,763	3	2,46	40	1,80	80	2,18	20
1,696	3	2,28	60	1,77	70	2,11	100
1,678	1	2,15	40	1,73	80	2,01	100
1,660	5	2,11	40	1,69	10	1,91	20
1,589	5	2,09	40	1,65	70	1,84	50
1,562	3	2,07	40	1,62	70	1,82	20
1,550	2	2,05	40	1,55	60	1,81	20
1,520	4	2,02	40	1,45	70	1,76	20
1,489	2	2,01	40	1,42	70	1,72	50
1,456	2	1,97	90	1,40	60	1,71	50
1,375	2			1,38	40	1,68	20
1,343	3			1,34	70	1,60	50
1,326	3			1,31	20	1,57	100
1,321	1			1,29	30	1,54	100
1,246	1			1,27	20	1,52	50
1,226	1			1,24	70	1,49	20
1,207	2			1,21	80	1,46	50
				1,19	40	1,40	50
				1,17	70		



Rys.4. Rentgenogramy węglanu strontu, tlenku glinu i kwarcu

2.2.4. Badania termograficzne

Doświadczenia nad przebiegiem reakcji w fazie stałej glinianów strontu wymagały przeprowadzenia analizy termicznej niektórych próbek z układu $SrO-Al_2O_3$. Analizę termiczną tych próbek wykonano na przyrządzie skonstruowanym przez Kuźniecowa [73] w Leningradzkim Instytucie Chemii Krzemianów A.N.

Badane próbki formowano w cylinderki o średnicy 6 mm i wysokości 15 mm. Jako próbkę porównawczą stosowano chem. czysty korund. Cylinderki zakładano do pieca rurowego z platynową spiralą grzejną. Elementem różnicowym w układzie była termopara Pt/PtRh. Szybkość podnoszenia temperatury regulowano, przy czym początkowo ogrzewano próbki szybko, natomiast w zakresie przewidywanych efektów cieplnych prędkość wzrostu temperatury obniżano do 10°/min. Oznaczenia przeprowadzano tylko do temperatury $1450^{o}C$ z uwagi na ograniczoną odporność termiczną elementu grzejnego pieca.

2.3. Charakterystyka rentgenowska surowców

Surowce podstawowe omówione w punkcie 2.2.1 poddano analizie rentgenowskiej. Na rysunku 4 przedstawiono rentgenogramy próbek $SrCO_3$, Al_2O_3 i SiO_2, zaś w tablicy 2 charakterystykę dyfrakcyjną tych rentgenogramów.

Tablica 2

Rentgenowska charakterystyka dyfrakcyjna surowców

$SrCO_3$		Al_2O_3		SiO_2	
d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I
3,535	100	3,540	10	4,245	80
3,042	20	2,835	40	3,337	100
2,862	20	2,718	50	2,458	60
2,557	50	2,445	50	2,279	60
2,450	100	2,104	20	2,233	30
2,191	40	2,003	80	2,125	50
2,047	100	1,803	10	1,977	60
1,984	80	1,735	10	1,820	80
1,950	70	1,611	40	1,666	50
1,889	90	1,5392	30	1,537	80
1,817	90	1,3890	100	1,450	50
1,611	50	1,2920	20	1,414	10
1,571	50	1,1424	40	1,378	80

cd. tablicy 2

$SrCO_3$		Al_2O_3		SiO_2	
d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I
1,505	50			1,2840	30
1,459	50			1,2530	30
1,427	50			1,2313	10
1,3140	60			1,2020	60
1,2855	80			1,1810	60
1,2655	50			1,1567	30
1,2535	40			1,0870	50
1,2322	40			1,0507	30
1,2000	20			1,0369	30
1,1780	30			1,0184	30
1,1640	30				
1,1530	20				
1,0779	30				
1,0482	50				
1,0270	30				

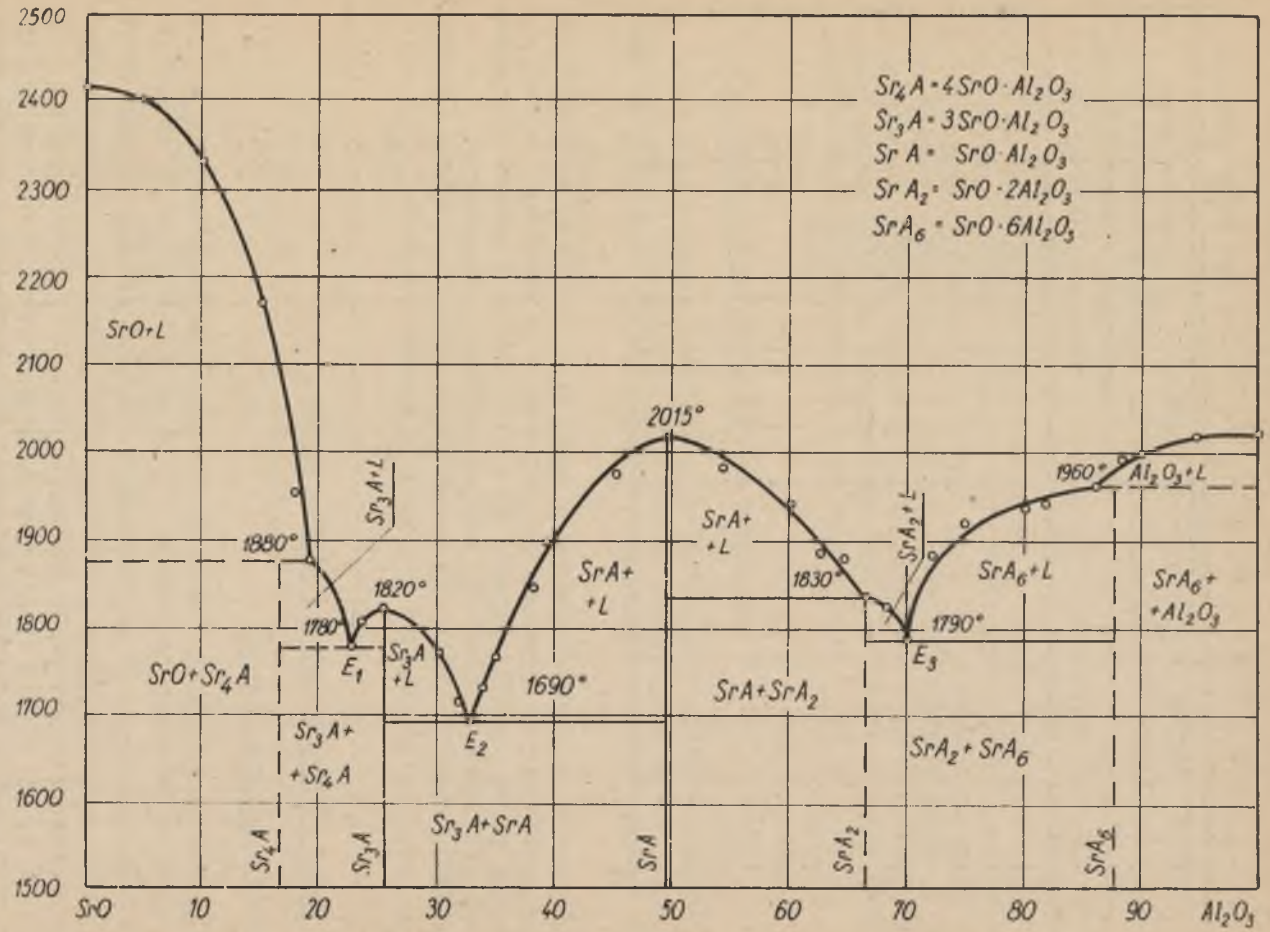
Porównanie uzyskanych danych z tablicą 1, w której znajdują się rentgenowskie charakterystyki przytoczone z literatury wskazuje, że otrzymany przez rozkład siarczanu glinu tlenek z punktu widzenia krystalograficznego należy do odmiany - γ.

Rentgenogramy $SrCO_3$ i SiO_2 pokrywają się dokładnie z danymi według ASTM, co świadczy o wysokiej czystości surowców.

2.4. Układ tlenek strontu - tlenek glinu

2.4.1. Analiza fazowa

Do doświadczeń przygotowano 20 mieszanek węglanu strontu z tlenkiem glinu o składzie zaczynającym się od 95% Al_2O_3 + 5% SrO, stopniowo zmniejszając o 5% udział wagowy Al_2O_3, a dodając węglan strontu w ilości odpowiadającej procentom SrO. Ponadto przygotowano próbki zawierające stosunek molowy Al_2O_3 : SrO odpowiadający 6:1, 2:1, 1:1, 1:3 i 1:4. W czasie wysokotemperaturowej obróbki wyformowanych walców i pręcików zauważono, że począwszy od próbek nr 4-8 następowało silne spiekanie materiału, a w miarę wzrostu zawartości SrO zwiększała się porowatość próbek. Próbki nr 9, 10, 11 i od 16 wzwyż musiały być poddane dodatkowemu wygrzewaniu w temperaturze 1600°C, dla uzyskania spieczenia ułatwiającego reakcję w fazie stałej.

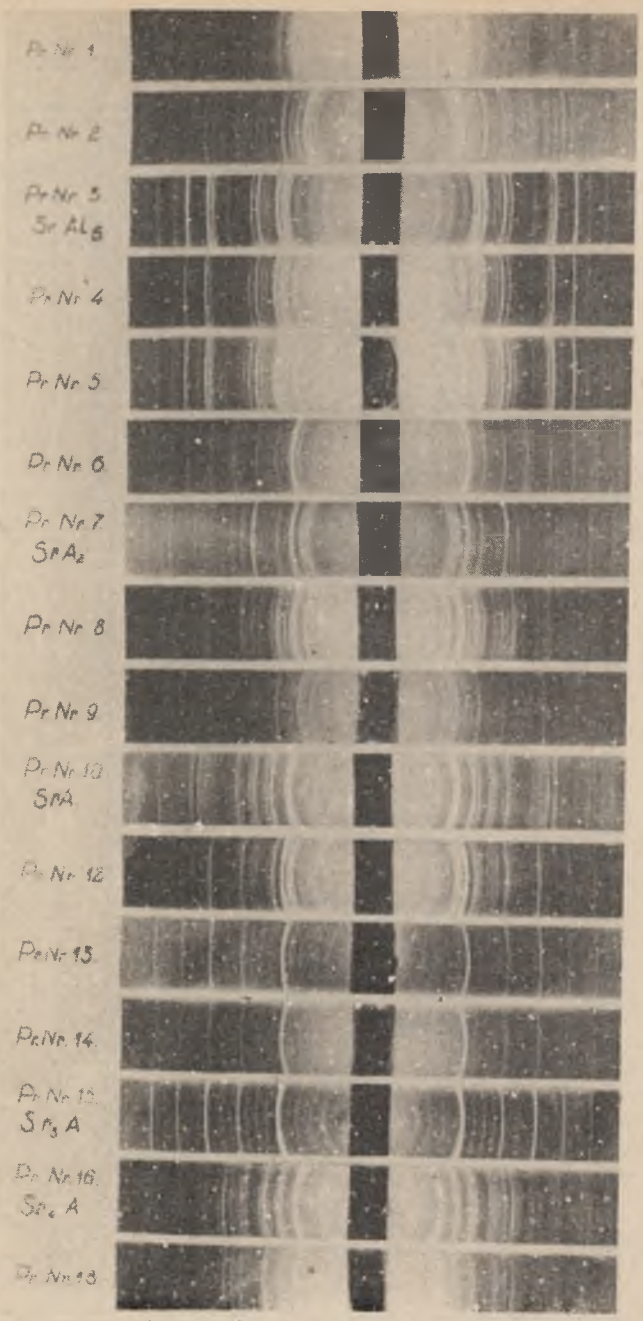


Rys.5. Temperatury topnienia w układzie SrO-Al_2O_3

Tablica 3

Temperatury topnienia w układzie SrO - Al_2O_3

Oznaczenie próbek	Udział % składnika		Stosunek mosowy		Średnia temperatura topnienia °C
	SrO	Al_2O_3	SrO	Al_2O_3	
1	5	95	-	-	2015
2	10	90	-	-	2000
L	12	88	-	-	1980
3	14,5	85,5	1	6	1960
K	18	82	-	-	1940
4	20,3	79,7	1	4	1940
5	25,3	74,7	1	3	1920
I	28	72	-	-	1880
6	30	70	-	-	1790
M	32	68	-	-	1820
7	33,6	66,4	1	2	1830
H	35	65	-	-	1880
21	37,7	62,3	3	5	1905
8	40	60	-	-	1950
9	45	55	-	-	2015
E	50	50	-	-	2015
10	50,4	49,6	1	1	2015
11	55	45	-	-	1970
12	60,4	39,6	3	2	1890
D	62	38	-	-	1850
C	65	35	-	-	1760
13	67	33	2	1	1690
F	68	32	-	-	1710
14	70	30	-	-	1770
15	74,7	25,3	3	1	1820
N	76	24	-	-	1805
B	77	23	-	-	1780
16	80,9	19,1	4	1	1880
A	82	18	-	-	1950
17	85	15	5	1	2170
18	90	10	-	-	2330
19	95	5	-	-	2400
20	100	-	-	-	2415



Rys.6. Debyeogramy mieszanin $SrO-Al_2O_3$ wykonane po przeżarzowaniu

Tablica 4

Skład fazowy mieszanin $SrO-Al_2O_3$ w stanie równowagi

Lp. prób ki	Skład wyjściowy surowców w % - wagowych		w stosunkach molowych		Temperatura wypalania °C	Czas wypalania h	Skład fazowy
	SrO	Al_2O_3	SrO	Al_2O_3			
1	5	95,0	-	-	1350 1600	24 5	$\alpha-Al_2O_3$ + SrO $\alpha-Al_2O_3$
2	10	90	-	-	1350 1600	24 5	$\alpha-Al_2O_3$ + SrO + $Sr(OH)_2$
3	14,5	85,5	1	6	1350 1600	24 5	$\alpha-Al_2O_3$+SrO + Slady SrA_6 $SrO.6Al_2O_3$
4	20,3	79,7	1	4	1350 1600	24 5	$SrO.6Al_2O_3$ + SrO + Al_2O_3 $SrO.6Al_2O_3$
5	25,3	74,7	1	3	1350 1600	24 3	$SrO.6Al_2O_3$ $SrO.6Al_2O_3$
6	30,0	70,0	-	-	1350 1500	24 5	$SrO.6Al_2O_3$ $SrO.6Al_2O_3$+ślady $SrO.2Al_2O_3$
7	33,6	66,4	1	2	1350 1500	24 3	$SrO.2Al_2O_3$ + SrO + Al_2O_3 $SrO.2Al_2O_3$
21	33,7	62,3	3	5	1350 1500	24 3	$SrO.2Al_2O_3$ + SrO +Al_2O_3 $SrO.2Al_2O_3$
8	40,0	60,0	2	3	1350 1600	24 3	SrO+Al_2O_3+słabe linie SrA_2 $SrO.2Al_2O_3$+$SrO.Al_2O_3$ + SrO
9	45	55	-	-	1350 1600	24 3	SrO + $SrO.2Al_2O_3$ + Al_2O_3 $SrO.2Al_2O_3$ + $SrO.Al_2O_3$
10	50,4	49,6	1	1	1350 1600	24 3	SrO + $SrO.2Al_2O_3$+$SrO.Al_2O_3$ $SrO.Al_2O_3$
11	55	45	-	-	1350 1600	24 3	SrO + Al_2O_3+ślady $SrO.Al_2O_3$ $SrO.Al_2O_3$ + $3SrO.Al_2O_3$
12	60,4	39,6	3	2	1350 1600	24 3	$SrO.Al_2O_3$ + $3SrO.Al_2O_3$ $SrO.Al_2O_3$ + $3SrO.Al_2O_3$
13	67	33	2	1	1350 1600	24 3	$SrO.Al_2O_3$ + $3SrO.Al_2O_3$ $3 SrO.Al_2O_3$
14	70	30	-	-	1350 1600	24 3	$3SrO.Al_2O_3$ $3SrO.Al_2O_3$
15	74,7	25,3	3	1	1350 1600	24 3	$3SrO.Al_2O_3$ + Al_2O_3 + SrO $3SrO.Al_2O_3$
16	80,9	19,1	4	1	1350 1600	24 3	$3SrO.Al_2O_3$+$4SrO.Al_2O_3$ $4SrO.Al_2O_3$
17	83,6	16,4	5	1	1350 1600	24 3	$4SrO.Al_2O_3$+SrO+Al_2O_3 ślady $4SrO.Al_2O_3$
18	90,0	10,0	-	-	1350 1600	24 3	SrO SrO + ślady $4SrO.Al_2O_3$

Uzyskane wyniki podczas oznaczania temperatury topnienia przedstawia tablica 3. Wykres układu zamieszczono na rysunku 5.

Wyznaczona krzywa topnienia wskazuje, że w układzie $SrO-Al_2O_3$ istnieje 5 związków chemicznych a mianowicie:

a) glinian czterostrontowy ($4SrO.Al_2O_3$) topiący się inkongruentnie z rozkładem na SrO i bogatą w Al_2O_3 ciecz w temperaturze 1880°C,

b) glinian trójstrontowy ($3SrO.Al_2O_3$) topiący się kongruentnie w temperaturze 1820°C,

c) glinian strontu $SrO.Al_2O_3$ topiący się kongruentnie w 2015°C,

d) związek $SrO.2Al_2O_3$ topiący się inkongruentnie, trwały poniżej temperatury 1830°C,

e) $SrO.6Al_2O_3$ topiący się inkongruentnie w temperaturze 1960°C.

Zgodnie z tym na wykresie występują 2 maksima i 3 punkty perytektyczne. W układzie istnieją trzy eutektyki: E_1 - o temperaturze 1780°C pomiędzy glinianem cztero a trójstrontowym, E_2 - między jednostrontowym a trójstrontowym glinianem o temperaturze 1690°C oraz E_3 - o temperaturze 1790°C pomiędzy $SrO.2Al_2O_3$ a $SrO.6Al_2O_3$.

Na analogicznych próbkach jak temperatury topnienia przeprowadzono analizę rentgenowską. Fazowy skład wypalonych mieszanin tlenku strontu z tlenkiem glinu podano w tablicy 4. Na rysunku 6 przedstawiono charakterystyczne debyeogramy.

Na renrgenogramach widoczne są wyraźne przejścia fazowe zachodzące w poszczególnych próbkach. W próbce nr 1 zachowane są jedynie linie odpowiadające α- Al_2O_3 i obserwuje się zupełny zanik linii tlenku strontu. W próbce nr 2 prócz linii tlenku glinu występują linie SrO i $Sr(OH)_2$. Dowodzi to, że pomimo wysokiej temperatury nie dochodzi do całkowitego przereagowania, a nawet SrO pochłaniając wilgoć z otaczającego kamerę powietrza przechodzi na wodorotlenek.

W próbce nr 3 odpowiadającej składowi mieszanek $SrO.6Al_2O_3$ widoczna jest całkowicie nowa faza. Obserwuje się zupełny zanik linii Al_2O_3 i SrO, występuje natomiast nowe rozmieszczenie odległości sieciowych charakterystyczne dla nowego związku $SrO.6Al_2O_3$, a które zgadzają się całkowicie z charakterystyką linii podaną przez ASTM i zamieszczoną w tablicy 1. Powstawanie tego związku uwidacznia się nadal jeszcze bardzo wyraźnie w próbkach nr 4 i 5. Próbka nr 6, która odpowiada punktowi eutektycznemu pomiędzy sześcioglinianem a podwójnym glinianem strontu, wykazuje charakterystyczny rentgenogram. Występuje w nim zanik pewnych linii oraz osłabienia widma $SrO.6Al_2O_3$ przy równoczesnym ich przesunięciu o

0,005 Å, w porównaniu z poprzednimi odległościami między płaszczyznami. Ponadto liniom tym towarzyszą bardzo słabe linie nowego związku $SrO.2Al_2O_3$.

Debeyogram próbki 7 całkowicie różni się od poprzednich. Występują bardzo wyraźnie zaznaczone nowe linie do tej pory nie zidentyfikowane. Ze składu molowego wynika, że powstał tu związek odpowiadający $SrO.2Al_2O_3$.

Rentgenogram 8 i 9 przedstawia mieszaninę związków o liniach charakterystycznych odpowiadających częściowo $SrO.2Al_2O_3$, a częściowo związkowi, który bardzo wyraźnie występuje w próbce nr 10. Próbka 10 posiada na zdjęciu wyłącznie nowe linie, a te przypisać należy nowemu związkowi glinianowi strontu ($SrO.Al_2O_3$).

Próbka nr 12 prócz linii,które pochodzą od glinianu strontu wykazuje zupełnie inne, które przez próbkę 13, 14 i 15 powtarzają się. Przy składzie mieszanin odpowiadających tym próbkom tworzy się nowy związek, którego charakterystyczne linie najlepiej odzwierciedlają się na debyeogramie nr 15. Ze składu stechiometrycznego wynika, że dotyczy to glinianu trójstrontowego ($3SrO.Al_2O_3$). Rozmieszczenie powtarzających się linii wskazuje na regularny układ krystalograficzny kryształów tej substancji.

Kolejny zestaw mieszanki tlenku glinu z węglanem strontu w próbce nr 16 dał w wyniku spiekania nowy związek chemiczny: glinian czterostrontowy ($4SrO.Al_2O_3$). Począwszy od próbki 17 obserwuje się zanik linii charakterystycznych dla wyżej wspomnianego glinianu, natomiast coraz wyraźniejsze są linie tlenku strontu.

Ustaloną charakterystykę linii odpowiadających 5 znalezionym związkom przytoczono w tablicy 5.

Z otrzymanych związków: $SrO.6Al_2O_3$ i $3SrO.Al_2O_3$ cechuje wysoka symetria, pozostałe wykazują na debyeogramie bardzo dużą ilość linii, co pozwala je zaliczyć do niskosymetrycznych. W badaniach swych Massazza [60] stwierdził dwie odmiany krystalograficzne glinianu czterostrontowego ($4SrO.Al_2O_3$), nisko- i wysokotemperaturową. Pomimo prowadzonych oznaczeń w kamerze wysokotemperaturowej nie udało się wyodrębnić związków innych niż podane w tablicy 5. Spiekane próbki w 1600° albo topione w 1900°, a następnie wygrzewane w kamerze w 1100°C przez 12 godzin przy równoczesnym poddawaniu próbki działaniu promieni rentgenowskich, wykazały zawsze to samo rozstawienie stałych sieciowych.

Dla ustalenia temperatury i efektów cieplnych przy powstawaniu określonych rentgenogramami glinianów strontu posłużono się analizą termiczną. Wyniki przedstawiono graficznie na rys.7.

Tablica 5

Charakterystyka dyfrakcyjna określonych rentgenograficznie glinianów strontu

$SrO.6Al_2O_3$		$SrO.2Al_2O_3$		$SrO.Al_2O_3$		$3SrO.Al_2O_3$		$4SrO.Al_2O_3$	
d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I	d_{hkl} Å	I
4,723	2	4,527	2	4,932	2	6,461	2	5,338	6
4,426	4	4,448	8	4,699	2	5,623	4	4,309	2
4,257	2	4,020	2	4,490	6	4,279	2	3,484	10
3,915	4	3,890	2	4,047	2	3,952	6	3,277	2
3,651	6	3,668	2	3,892	4	3,455	4	2,924	8
3,477	2	3,567	6	3,675	2	3,221	4	2,807	6
3,157	2	3,387	2	3,471	2	2,922	6	2,476	8
3,056	2	3,301	2	3,159	10	2,795	10	2,391	6
2,787	6	3,157	8	3,059	10	2,505	6	2,297	2
2,630	8	3,082	8	2,999	8	2,462	6	2,122	6
2,558	2	3,006	6	2,566	4	2,341	2	2,054	6
2,487	8	2,948	4	2,470	2	2,284	4	1,988	4
2,367	2	2,792	4	2,432	4	2,113	4	1,918	4
2,303	4	2,680	4	2,220	8	1,974	8	1,881	2
2,205	4	2,555	10	2,156	4	1,778	2	1,813	6
2,115	8	2,496	4	2,032	2	1,621	8	1,778	4
2,095	2	2,435	4	1,967	4	1,589	2	1,746	4
2,022	6	2,326	2	1,930	4	1,405	6	1,659	4
1,957	6	2,217	4	1,870	4	1,326	2	1,637	2
1,849	6	2,122	2	1,685	2	1,289	4	1,623	4
1,813	4	2,088	4	1,658	2	1,260	6	1,579	2
1,759	2	2,043	2	1,633	2	1,170	2	1,563	2
1,721	6	2,019	6	1,603	4	1,148	4	1,462	2
1,608	6	1,964	2	1,586	2	1,102	2	1,430	4
1,574	8	1,929	4	1,562	2	1,063	6	1,407	2
1,546	8	1,910	2	1,540	4			1,349	2
1,469	4	1,833	4	1,491	4			1,290	2
1,410	4	1,798	4	1,470	2			1,256	2
1,398	8	1,663	4	1,412	3			1,245	2
1,381	2	1,595	2	1,353	2			1,216	4
1,353	2	1,580	6	1,316	2			1,164	4
1,323	6	1,544	2	1,283	4			1,158	2
1,306	2	1,484	2	1,253	2			1,132	2
1,247	4	1,396	2	1,174	2			1,061	4
1,237	4	1,362	2	1,161	2				
1,193	2	1,322	4	1,124	2				
1,169	2	1,278	2						
1,146	2	1,248	2						
1,125	2	1,234	2						
		1,191	2						
		1,169	2						
		1,122	2						

Rys.7. Termogramy mieszanek w układzie $SrO-Al_2O_3$

Termogram I przedstawia krzywą ogrzewania węglanu strontu. Zaobserwowany na krzywej pierwszy efekt endotermiczny przy 925°C związany jest z polimorficzną przemianą, formy rombowej $SrCO_3$ w heksagonalną. Równocześnie zaczyna się tutaj rozkład węglanu do tlenku strontu i CO_2. Maksimum dla rozkładu przypada w temperaturze 1000°C i kończy się w 1200°C.

Termogram II dotyczy mieszaniny $SrCO_3$ i Al_2O_3 w stosunku molowym 1:6. Oprócz powtarzających się efektów endotermicznych związanych z przemianą polimorficzną i rozkładem węglanu strontu widoczny jest bardzo niewielki skok i podnoszenie się krzywej w górę świadczące o zapoczątkowaniu i stopniowym bardzo powolnym przebiegu reakcji egzotermicznej towarzyszącej tworzeniu się $SrO.6Al_2O_3$.

Termogram III wykonany na mieszaninie $SrCO_3$ i Al_2O_3 odpowiadającej stosunkowi molowemu 1:2 posiada podobnie jak poprzedni dwa minima endotermiczne związane z przemianą węglanu strontu z tym jedynie, że efekty są znacznie większe z uwagi na większą zawartość $SrCO_3$. Efekt egzotermiczny jest tutaj zupełnie wyraźny szczególnie w temperaturze 1300°C.

Termogram IV przedstawia krzywą odpowiadającą zmianom cieplnym zachodzącym przy stopniowym nagrzewaniu mieszaniny $SrCO_3$ i Al_2O_3 odpowiadającej związkowi $SrO.Al_2O_3$. Prócz efektów endotermicznych ujawnia się w 1300°C zapoczątkowanie procesu egzotermicznego, brak jest jednak wyraźnego jego dalszego przebiegu. Świadczy to, że powstawanie z substancji wyjściowej związku $SrO.Al_2O_3$ przebiega w temperaturach znacznie wyższych od tych, które objęła krzywa termograficzna.

Termogram V i VI charakteryzuje zjawiska cieplne związane z powstawaniem $3SrO.Al_2O_3$ i $4SrO.Al_2O_3$. Podobnie jak w poprzednim termogramie efekty endotermiczne spowodowane zwiększoną ilością węglanu strontu są odpowiednio większe, natomiast efekty egzotermiczne związane z powstawaniem założonych połączeń są minimalne. Należy więc wnosić, że temperatura jest jeszcze zbyt niska aby poszczególne składniki reagowały w sposób widoczny na wykresie i tworzyły związki w fazie stałej.

2.4.2. Kinetyka powstawania $SrO.Al_2O_3$

Przytoczone poniżej doświadczenia kinetyczne nie miały na celu pełnego opracowania zagadnienia szybkości powstawania $SrO.Al_2O_3$, co wynika zresztą z faktu, że ogólnie rzecz biorąc metodyka badawcza w zakresie kinetyki reakcji typu:

ciało stałe + ciało stałe = ciało stałe

jest dotąd zarówno z fenomenologicznego punktu widzenia, jak również z uwagi na mechanizm procesu bardzo mało opracowana. W odniesieniu do krzemianów i glinianów, a także i tlenków metali jedyną przybliżoną metodą jest ilościowa analiza rentgenowska próbek poddawanych na określony czas żądanym warunkom, a jako uzupełnienie służy różnicowa analiza termiczna. W konkretnym przypadku w grę wchodzić mogły wyłącznie metody rentgenograficzne, gdyż możliwości posłużenia się analizą termiczną ograniczone są zakresem temperatury, w jakiej dana aparatura może pracować. Sama tylko analiza metodą Debye-Scherrera daje wyniki dość ograniczone z uwagi na małą dokładność pomiaru intensywności poszczególnych linii i na trudności w utrzymaniu stałych warunków poszczególnych doświadczeń. Ważnym czynnikiem jest tu ustalenie temperatury.

W przypadku, gdy rozważana reakcja jest egzotermiczna, a przebiega przy tym z dostatecznie dużą prędkością, powstaje rosnący gradient temperatury między wnętrzem próbki a jej powierzchnią i przestrzenią pieca, w którym odbywa się wypalanie próbki przed analizą. Może to prowadzić do poważnych błędów w wyznaczaniu szybkości reakcji, a nawet uniemożliwić jakiekolwiek ilościowe ujęcie wyników.

Mając to na uwadze zdecydowano się jednak na wykonanie orientacyjnych pomiarów kinetycznych sądząc, że (w ograniczonym zakresie) umożliwią one choćby jakościową interpretację niektórych zjawisk i będą mogły pomóc skomentować i ewentualnie potwierdzić poprzednio uzyskane dane.

Jako przedmiot doświadczeń wybrany został związek $SrO.Al_2O_3$, a to dlatego że:

a) stanowi on najwyżej topliwy związek w układzie $SrO-Al_2O_3$ i nawet orientacyjne określenie szybkości jego powstawania może mieć duże znaczenie technologiczne,

b) jako związek wysokoogniotrwały i tym samym odznaczający się dużą trwałością sieci w porównaniu z innymi glinianami strontu może powstawać z wytworzeniem produktów pośrednich, co da się wykazać na drodze analizy rentgenograficznej.

Doświadczenia przeprowadzano na próbkach zawierających SrO i Al_2O_3 w stosunku równym 1:1 z surowców analogicznie przygotowanych jak w poprzednio prowadzonych badaniach. Po dokładnym wymieszaniu próbki w formowano w walce o Ø 10 mm i wysokości 5 mm i prasowano pod ciśnieniem od 1000 kG/cm^3. Wypalanie prowadzono w następujących warunkach:

a) w temperaturze 1450°C przez 10 godzin,

b) w temperaturze 1550°C przez 2 i 5 godzin,

c) w temperaturze 1650°C przez 15, 30, 60 i 120 minut,

d) w temperaturze 1750°C przez 5, 15, 30 i 60 minut.

Poszczególne próbki roztarte na proszek poddano analizie rentgenograficznej. Stopień przereagowania w zależności od czasu i temperatury wypalania przedstawiono na rysunku 8 i w tablicy 6. Na rysunkach 9, 10 i 11 przedstawiono rentgenogramy stanowiące podstawę obliczeń stopnia przereagowania i powstawania badanego związku.

Tablica 6

Stopień przereagowania mieszaniny w zależności od czasu i temperatury

Czas reakcji w minutach	Oznaczenie próbki	Ilość produktów po wypal. w 1650°C w %		Oznaczenie próbki	Ilość produktów po wypal. w 1750°C w %	
		SrA	SrA_2		SrA	SrA_2
5 min	-	-	-	C_6	9	60
15 min	C_3	10	60	C_7	25	48
30 min	C_4	19	54	C_8	68	20
60 min	C_5	38	42	C	100	-
120 min	C_9	90	5	-	-	-

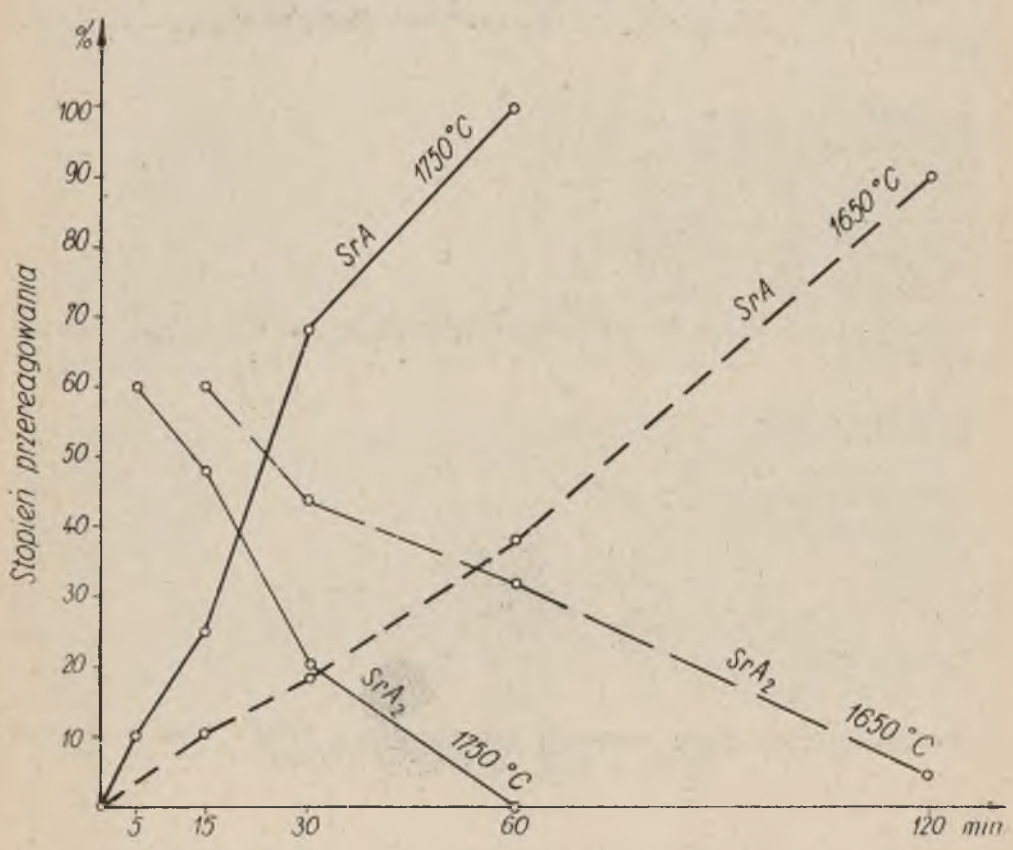
Uwaga: Skrót SrA = $SrO.Al_2O_3$ natomiast SrA_2 = $SrO.2Al_2O_3$

Rentgenogram A przedstawia aktywny tlenek glinu (γ-Al_2O_3) stosowany jako składnik do przygotowywania próbki, wypalony w temperaturze 1750°C przez 15 minut. Charakterystyka dyfrakcyjna rentgenogramu stwierdza obecność czystego korundu. 15-minutowe ogrzewanie próbki do 1750°C prowadzi więc do całkowitej przemiany γAl_2O_3 w formę termodynamicznie trwałą tj. w korund.

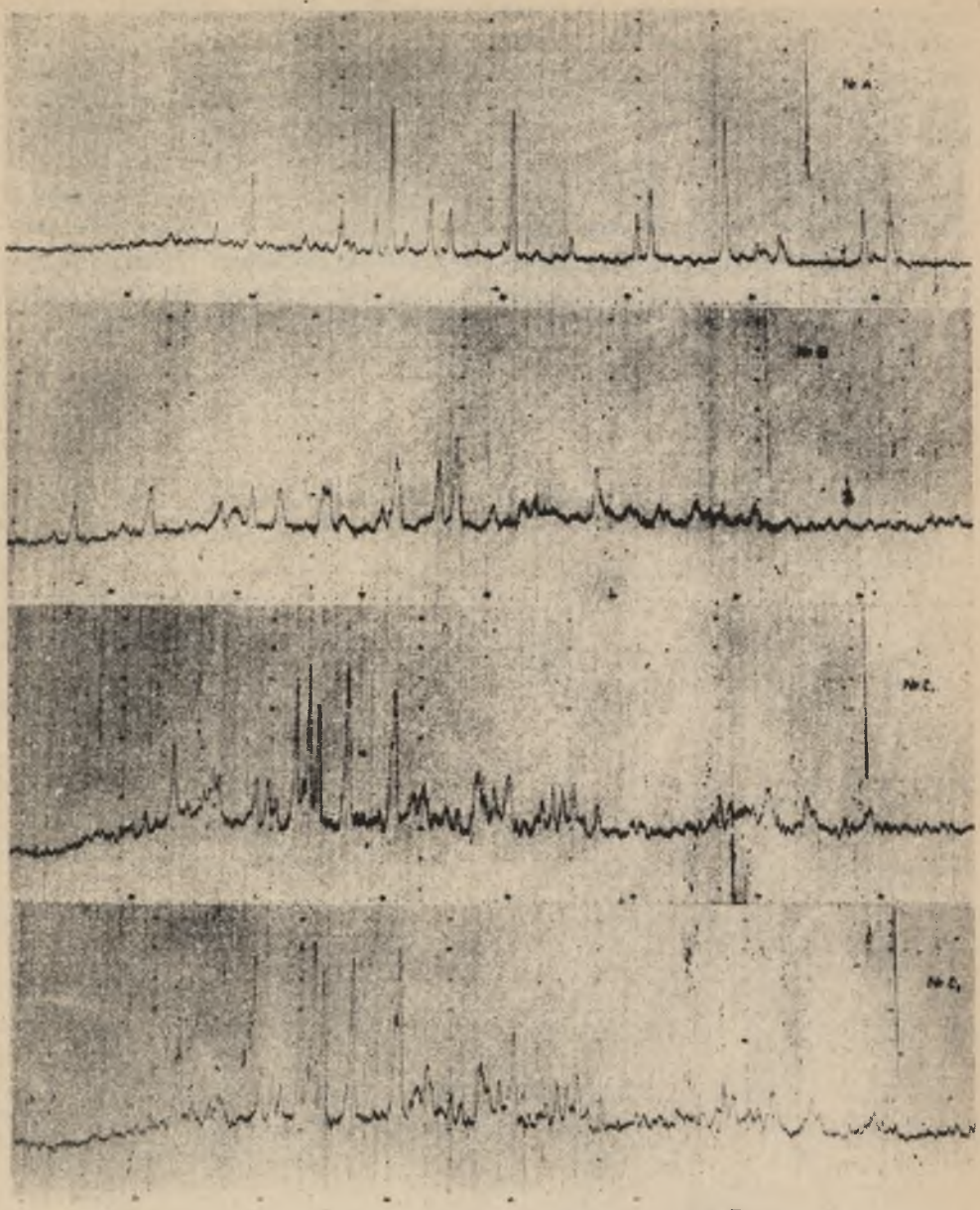
Rentgenogram B odpowiada węglanowi strontu prażonemu przez 15 minut w temperaturze 1750°C. Stałe sieciowe rentgenogramu wskazują na rozkład substancji (brak linii charakterystycznych dla węglanu strontu), ale równocześnie nie obserwuje się intensywności linii potwierdzających powstanie SrO. W tym przypadku natrafiono na pewną trudność. Pomimo parafinowania lub powlekania powłokami z żywicy wyprażonej próbki nie udało się odizolować jej od atmosfery i próbka pęczniała w czasie naświetlania promieniami Roentge

na tworząc wodorotlenek. Na rentgenogramie zidentyfikowano linie wodorotlenku oraz szereg linii, których nie można podporządkować żadnemu z dotąd zbadanych związków strontu w tablicach wzorców rentgenowskich. Być może, stanowią one hydraty wodorotlenku stron tu.

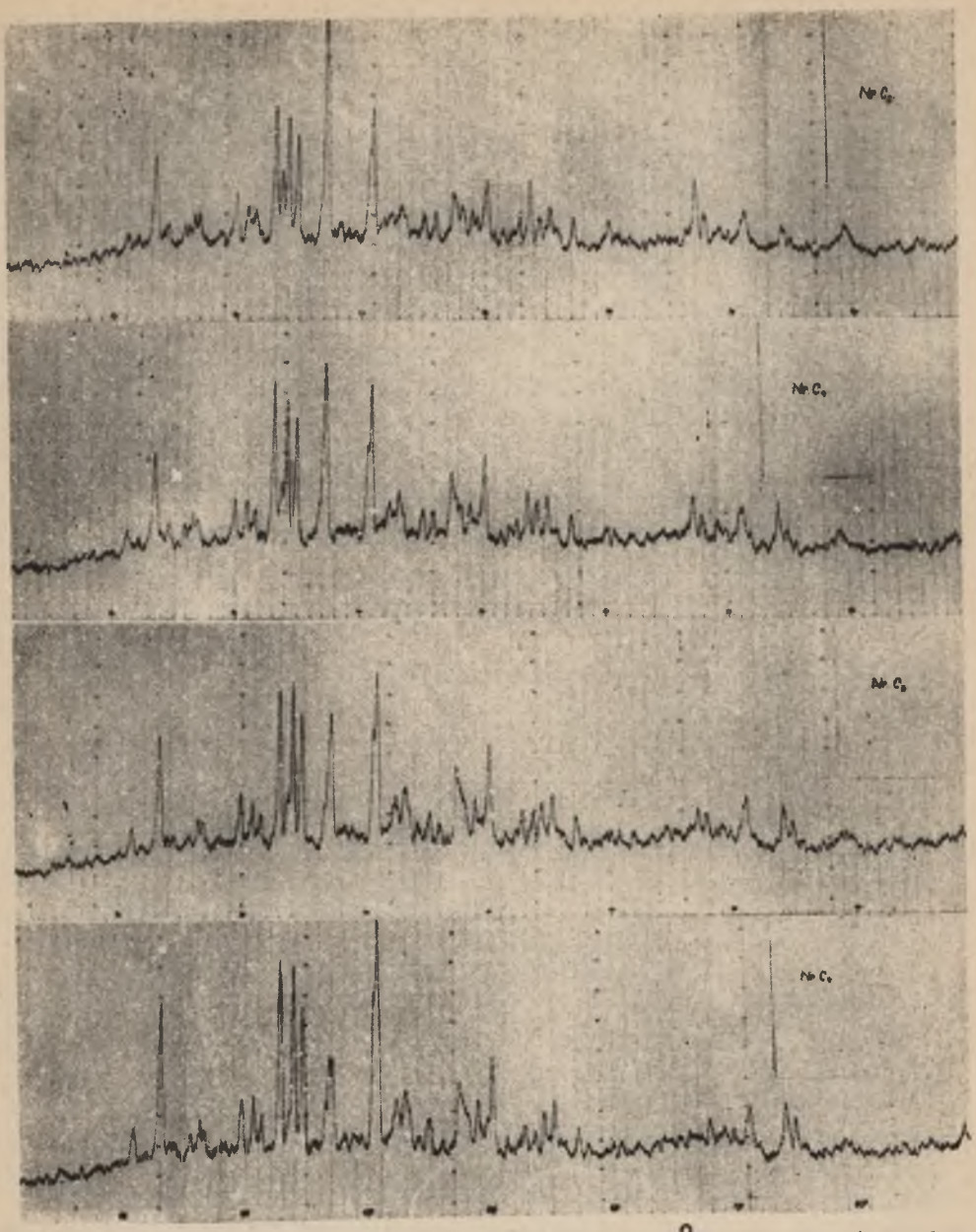
Rentgenogram C_1 charakteryzuje próbkę wypalaną przez 10 godzin w temperaturze 1450°C. Zdjęcie wykazuje, że reakcja poszła w kierunku powstawania mieszaniny $SrO.Al_2O_3$ i $SrO.2Al_2O_3$. Planimetrując powierzchnię między tłem a konturem refleksu charakterystycznych prążków odpowiadających odpowiednim związkom stwierdzono zawartość $SrO.Al_2O_3$ około 15% natomiast ok. 40% $SrO.2Al_2O_3$.



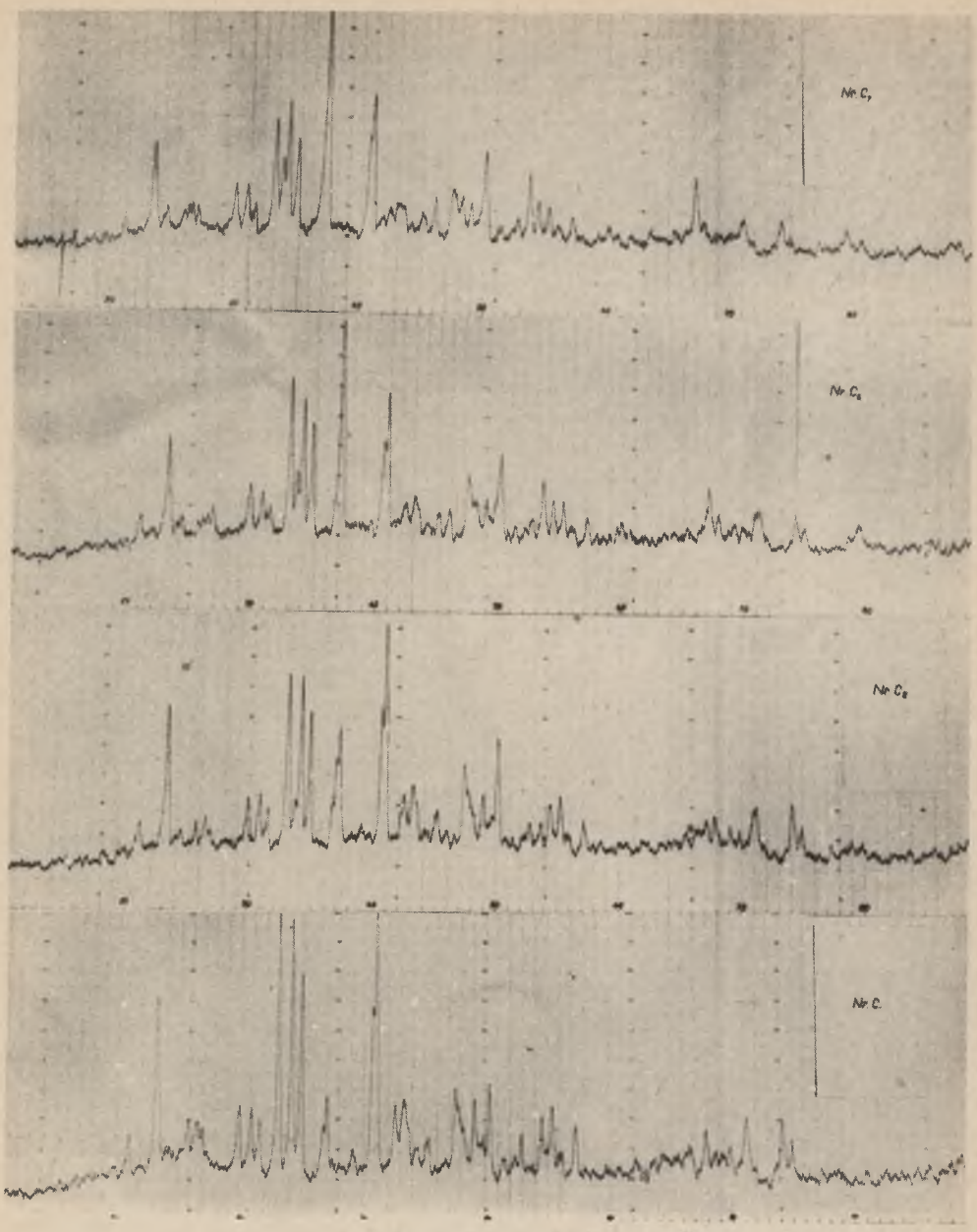
Rys.8. Graficzne ujęcie stopnia przereagowania mieszaniny



Rys.9. Dyfraktogramy surowców wyprażonych w 1750°C oraz mieszanek $SrCO_3$ i Al_2O_3 w 1450° i 1550°C



Rys.10. Dyfraktogramy próbki wypalonej w 1650°C po 15,30,60 i 120 minutach



Rys.11. Dyfraktogramy próbki wypalonej w 1750°C po 5,15,30 i 60 minutach

Rentgenogram C_2 wykonano na próbce wypalonej przez 2 godziny w 1550°C. Na zdjęciu obserwuje się linie, których intensywność wskazuje na wzrost zawartości $SrO.Al_2O_3$ do 21% przy obecności 44% glinianu strontowego ($SrO,2Al_2C_3$).

Rentgenogramy - C_3, C_4, C_5 i C_9 stanowią serię próbek, które wypalane były przy 1650°C w różnym czasie. I tak C_3 przez 15 minut C_4 - 30 minut, C_5 - 45 minut i C_9 - przez 2 godziny. Próbki te wykazują, że o ile początkowo tworzy się prawie czysty glinian $SrO.2Al_2O_3$, to w miarę przedłużania się czasu wypalania maleje jego zawartość w próbce i na jego miejsce powstaje $SrO.Al_2O_3$. Po dwugodzinnym wypalaniu stopień przemiany wynosi 90%. To samo zjawisko obserwuje się przy kolejnej serii rentgenogramów C_6, C_7, C_8 i C_9, które wykonano na próbkach wypalonych w 1750°C. Próbka C_6 - ogrzewana przez 5 minut zawiera ok. 9% $SrO.Al_2O_3$ i 60% $SrO.2Al_2O_3$. W próbkach C_7 wypalanych przez 15 minut, C_8 - przez 30 minut i C_9 - przez jedną godzinę, stopniowo maleje zawartość podwójnego glinianu strontowego aż do 100% przemiany na $SrO.Al_2O_3$.

Jak więc z doświadczeń wynika, tworzenie się glinianu strontowego w wysokich temperaturach przebiega jako reakcja dwustopniowa.

2.4.3. Omówienie wyników

Przeprowadzenie opisanych tu doświadczeń i pomiarów umożliwia uzupełnienie dotychczasowych danych, a także skorygowanie niektórych przypuszczeń, dotyczących układu $SrO-Al_2O_3$.

Przede wszystkim potwierdzono rentgenograficznie istnienie pięciu opisanych dotychczas związków w tym układzie. Wydaje się, że znaleziony przez Lagerquista [58] związek, któremu przypisał on formułę 3 $SrO.16\ Al_2O_3$ w analogii do podobnego glinianu wapniowego jest zapewne zgodne z wnioskiem Massazzy sześcioglinianem strontowym $SrO.6Al_2O_3$. Korektę taką należy między innymi wprowadzić dlatego, że w ostatnich latach odpowiedni związek wapnia również uznano za sześcioglinian wapniowy.

Wyniki uzyskane w toku niniejszej pracy pozwalają ponadto na wyciągnięcie pewnych wniosków odnośnie spornych dotąd temperatur topnienia. W tablicy 7 przytoczono dla poszczególnych związków temperatury topnienia przyjmowane przez różnych autorów; w ostatniej kolumnie znajdują się daty doświadczalne uzyskane w przedłożonej pracy. W tablicy tej zamieszczono również odpowiednie dane dotyczące spornych temperatur topnienia mieszanin eutektycznych.

Tablica 7

Temperatury topnienia glinianów strontowych

ZWIĄZEK (wzór chemiczny)	WG WARTENBERGA (57)	WG MASSAZZY (45)	WG BRANISKIEGO (62)	WG CAMPGELLA (66)	WG pomiarów własnych
SrO	-	-	-	2415°C	2415°C
eutektyk	-	nie istnieje	-	-	nie istnieje
$4SrO.Al_2O_3$	-	1690°C	-	-	1880°C
eutektyk	-	1630°C	-	-	1780°C
$3SrO.Al_2O_3$	-	1660°C	1870°C	-	1820°C
eutektyk	-	1505°C	-	-	1690°C
$SrO.Al_2O_3$	2005°C	1790°C	2015°C	2010°C	2015°C
eutektyk	nie istnieje	1760°C	-	-	nie istnieje
$SrO.2Al_2O_3$	nie istnieje	ok. 1810°C	-	-	1830°C
eutektyk	1800°C	1780°C	-	-	1790°C
$SrO.6Al_2O_3$	1930°C	ok. 1900°C	-	-	1960°C

Można sądzić, że niektóre z uwidocznionych różnic wynikają prawdo podobnie z przeprowadzenia przez cytowanych autorów mniejszej ilo ści pomiarów.

Niniejsza praca jest, jak wykazuje porównanie z dotychczas przeprowadzonymi badaniami, pierwszą, w toku której zastosowano systematyczne badania całego zakresu mieszanin $SrO - Al_2O_3$, podczas gdy w poprzednich zestawiano głównie mieszaniny odpowiadające określonym indywiduom chemicznym i ewentualnie przewidywanym między nimi eutektykom. Nieco bardziej systematyczne badania tego układu przeprowadzano jedynie w wąskich jego wycinkach. Stąd pochodzą też różnice uwidocznione między innymi w tablicy 7. Badania niniejsze rozstrzygają problem eutektyku lub związku o składzie $SrO:Al_2O_3 = 1:2$. Wartenberg uznał mieszaninę tę za eutektyk i wyznaczył w odpowiednim punkcie wykresu minimum temperatury topnienia. Massazza natomiast uważał, że w punkcie tym występuje indywiduum chemiczne o składzie $SrO.2Al_2O_3$, któremu odpowiada na wykresie maksimum. Między nim a związkiem $SrO.Al_2O_3$ obserwuje się istnienie mieszaniny eutektycznej. Dowodziłoby to, że związek o temperaturze topnienia 1810°C jest związkiem kongruentnym. Tymczasem w toku opisywanych doświadczeń stwierdzono, że topi się on w temperaturze 1830°C i jest inkongruentny.

Interesującym uzupełnieniem przytoczonych danych są eksperymenty kinetyczne. Wynika z nich, że związek $SrO.2Al_2O_3$ tworzy się z mieszaniny $SrCO_3$ i aktywnego Al_2O_3 zmieszanych w stosunkach molowym 1:1 tak szybko, że po upływie 15 minut wygrzewania mieszaniny w temperaturze 1650°C nie można już stwierdzić linii korundu, mimo że czysty aktywny γ- tlenek glinu w tych warunkach przechodzi już w korund. Dowodzi to całkowitego związania Al_2O_3. Równocześnie powstaje znikomo mała ilość związku $SrO.Al_2O_3$ (10%), który odpowiada stechiometrycznie mieszaninie substratów. Ilość zsyntetyzowanego $SrO.2Al_2O_3$ jest znacznie większa, wynosi bowiem 60%. Analogiczne doświadczenia przeprowadzone w temperaturze 1750°C w ciągu 5 minut dają zupełnie identyczny efekt (ok. 10% $SrO.Al_2O_3$ i 60% $SrO.2Al_2O_3$ przy równoczesnym braku linii korundu na rentgenogramie). W wyniku dłuższego czasu ogrzewania następuje stopniowe zmniejszenie się ilości $SrO.2Al_2O_3$ o wzrost zawartości $SrO.Al_2O_3$. Po upływie ok. 2 godzin przereagowanie jest praktycznie całkowite w kierunku syntezy związku odpowiadającego składowi stechiometrycznemu mieszaniny wyjściowej.

Jakościową interpretację tego zjawiska można dać następującą: związek $SrO.2Al_2O_3$ jako niżej topliwy, a ponadto inkongruentny syntezuje się szybciej. Będąc połączeniem mniej trwałym od $SrO.Al_2O_3$, zgodnie z regułą Ostwalda, powstaje przede wszystkim

jako produkt pośredni. W obecności nadmiaru SrO reaguje w dalszym ciągu zgodnie z reakcją:

$$SrO + SrO.2Al_2O_3 = 2\ SrO.Al_2O_3$$

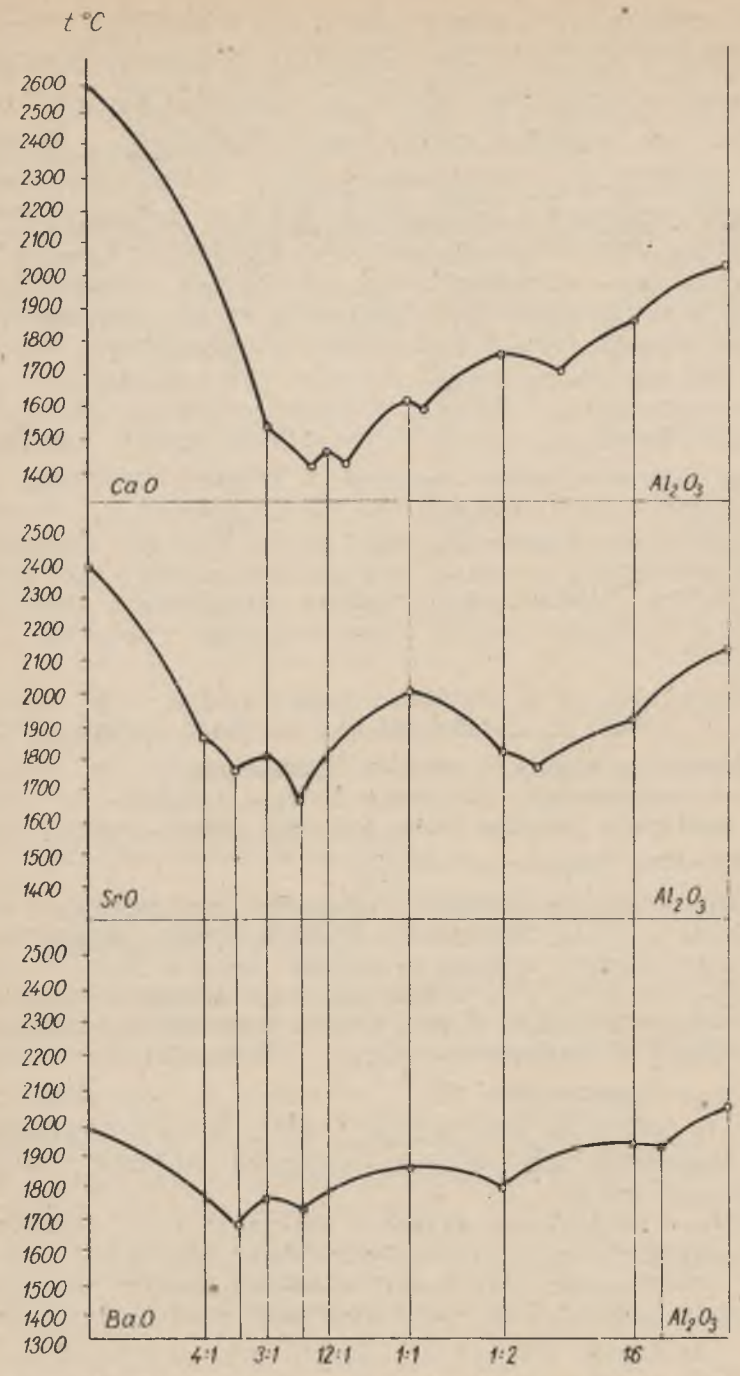
Zgodnie z powyższym równaniem należałoby się spodziewać, że szybkość reakcji będzie wprost proporcjonalna do pierwiastka z iloczynu stężeń molowych SrO i $SrO.2Al_2O_3$ w mieszaninie reagującej. Orientacyjne obliczenia przytoczone w tablicy 6 dowodzą, że współczynniki kinetyczne "k" odpowiadające poszczególnym etapom reakcji, a obliczone według wzoru:

$$\frac{\Delta(SrO.Al_2O_3}{\Delta t} = k \cdot \sqrt{(SrO) \cdot (SrO.2Al_2O_3)}$$

rosną w miarę przedłużania czasu wypalania. Szybkość reakcji rośnie więc w miarę zmniejszania się ilości substratów, zamiast stopniowo się zmniejszać. Tego rodzaju anomalia mogą być spowodowane różnego rodzaju nieuniknionymi błędami doświadczenia, z których istotny jest brak rzeczywistej stałości temperatury podczas procesu. Jeśli reakcja syntezy glinianów strontowych jest egzotermiczna (czego dowodzą doświadczenia termograficzne), w toku reakcji następuje niekontrolowany wzrost temperatury wewnątrz próbki i w związku z tym mierzona temperatura pieca nie odpowiada temperaturze rzeczywistej procesu. Toteż zaniechano ustalenia rzędu reakcji i przeprowadzenia normalnych rozważań kinetycznych jako nie mających dostatecznej podstawy doświadczalnej. Pozornie zerowy rząd reakcji, wyrażający się w pewnym zakresie niemal liniową zależnością zmiany stężenia produktu od czasu, uważać należy za wynik wpływu czynników zewnętrznych, a nie za wyraz rzeczywistego mechanizmu procesów zachodzących w omawianej reakcji w fazie stałej.

Niemniej wykazana powyżej kolejność powstawania poszczególnych związków w rozważanym układzie wydaje się interesująca i stanowi podstawę zarówno do rozważań teoretycznych, jak i do opracowań technologicznych. Zwrócić należy uwagę, że szczególnie łatwe powstawanie $SrO.2Al_2O_3$ ma miejsce w temperaturze 1750°C, która jest już bliska temperaturze topnienia najniżej topliwego w rozważanym układzie eutektyku (1790°C).

Na rysunku 12 zestawiono dla porównania diagramy fazowe układów glinianów ziem alkalicznych. Porównanie wykazuje, że ziemie alkaliczne tworzą z glinem szereg związków o analogicznym składzie chemicznym, obserwuje się jednak również i różnice.



Rys.12. Diagramy fazowe glinianów ziem alkalicznych

Związek najbogatszy w tlenek metaliczny 4 $MeO.Al_2O_3$ występuje tylko w układzie $SrO-Al_2O_3$, przy czym jest to związek inkongruentny. Między nim a związkiem $3SrO.Al_2O_3$ występuje eutektyk o składzie takim jak eutektyk między BaO i $3BaO.Al_2O_3$. W układzie $CaO-Al_2O_3$ eutektyk ten nie występuje, gdyż w odróżnieniu od glinianów trójstrontowego i trójbarowego glinian trójwapniowy jest inkongruentny. Przechodząc do mieszanin bogatszych w Al_2O_3 obserwujemy występowanie eutektyku o składzie niemal identycznym dla wszystkich trzech przypadków, a tylko dla wapnia maksimum odpowiadającego połączeniu $12CaO.7Al_2O_3$. Wobec kongruentności tego związku w układzie dla CaO występuje eutektyk nie posiadający w innych układach odpowiednika. Całkowitą zgodność stwierdza się dla związku o składzie $MeO+Al_2O_3$ = 1:1. We wszystkich trzech przypadkach obserwujemy silnie wyrażone maksimum na krzywej likwidusu; związki są kongruentne. Już jednakże dla składu $MeO:2Al_2O_3$ występuje charakterystyczne stopniowanie: wapń tworzy związek kongruentny, stront inkongruentny, a analogiczny glinian barowy nie został w ogóle znaleziony, stwierdzono natomiast występowanie eutektyku w bezpośredniej bliskości punktu odpowiadającego składowi $1BaO+2Al_2O_3$.

W dalszym ciągu, po eutektykach obserwowanych w układzie $CaO-Al_2O_3$ i $SrO-Al_2O_3$ stwierdza się obecność związków $MeO.6Al_2O$. Są one w przypadku wapnia i strontu inkongruentne, w przypadku baru jest on kongruentny. Stosownie do tego jedynie w układzie $BaO-Al_2O_3$ występuje jeszcze jeden eutektyk przed punktem wyrażającym temperaturę topnienia $\alpha-Al_2O_3$.

Interesujące jest zestawienie temperatur topnienia w porównywanych układach. O ile temperatura tlenków metali zmniejsza się silnie w miarę wzrostu ciężaru atomowego metalu (CaO = 2600°C, SrO = 2415°C, BaO = 1917°), o tyle gliniany wapniowe mają najniższe temperatury topnienia. I tak, jeżeli najtrudniej topliwy kongruentny związek w układzie $CaO-Al_2O_3$, a mianowicie $CaO.2Al_2O_3$ topi się już w temperaturze 1760°, to $SrO.Al_2O_3$ ma punkt topnienia 2015°C, a sześcioglinian barowy 1900°C. Pełne zestawienie porównawcze temperatur topnienia analogicznych związków i eutektyków zawiera tablica 8.

Jak wynika z zestawienia danych w tablicy 8 i na rysunku 12 wymienione przykładowe najwyższe temperatury topnienia stanowią ilustrację ogólniejszej zależności: gliniany strontu są mianowicie najbardziej ogniotrwałe wśród glinianów ziem alaklicznych.

Tablica 8

Temperatury topnienia związków i eutektyków w układach tlenki metali ziem alkalicznych - tlenek glinu (dane dla SrO, BaO i CaO wg Campbella [66]

Stosunek molowy		Temperatura topnienia w układzie		
MeO	Al_2O_3	$CaO-Al_2O_3$	$SrO-Al_2O_3$	$BaO-Al_2O_3$
1	0	2600°C [66]	2415°C [66]	1917°C [66]
4	1	-	1880°C	-
3	1	1535°C	1820°C	1750°C
12	7	1455°C	-	-
1	1	1600°C	2015°C	1830°C (2000°C) [66]
1	2	1760°C	1830°C	-
1	6	1840°C	1960°C	1900°C (1860°C) [66]

2.5. Badanie układu $SrO-Al_2O_3-SiO_2$

2.5.1. Opracowanie wykresów zależności temperatury topnienia od składu mieszanin

W celu systematycznego zbadania punktów topnienia i wyciągnięcia odpowiednich wniosków odnośnie składu fazowego poszczególnych mieszanin w układzie $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ opracowano następujący tok postępowania:
W trójkącie Gibbsa, którego wierzchołki odpowiadają 100-procentom wagowym czystych tlenków w rozważanym układzie, wyznaczono linie charakteryzujące zmianę stężenia poszczególnych składników o 5%. W ten sposób uzyskano izokoncentraty, które kolejno stanowiły podstawę badań prowadzonych jak dla odrębnych układów dwuskładnikowych. Oznaczenia w granicach co 5% prowadzono do momentu, gdy dalsze pomiary nie mogły dać już istotnych informacji o zmianach punktów topnienia i występujących eutektykach oraz indywiduach chemicznych w danym polu układu. Zestawiono natomiast odrębnie mieszaniny odpowiadające stechiometrycznym składom związków, ja-

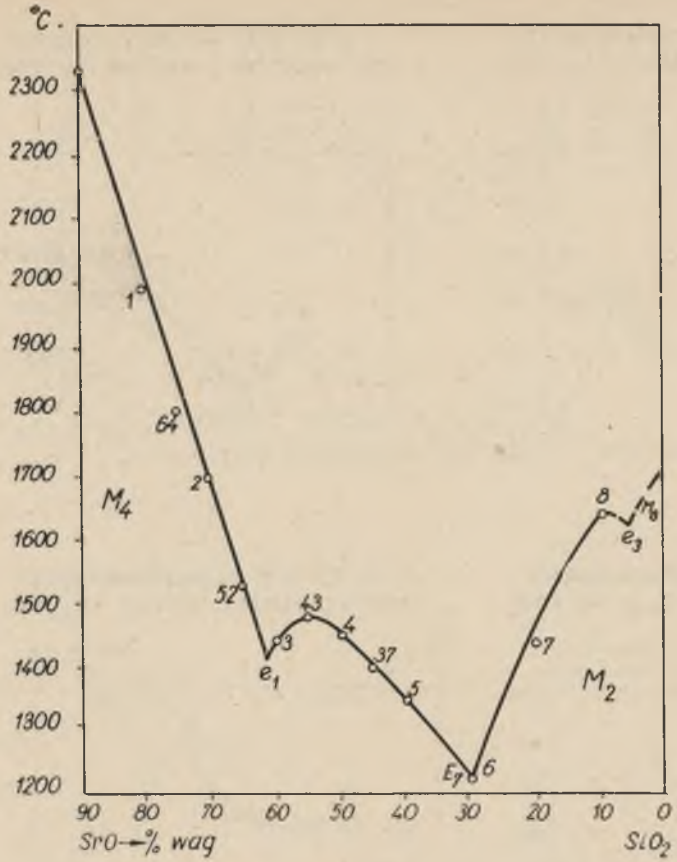
kie hipotetycznie mogły z uwagi na stosunki molowe tworzyć się podczas wypalania substratów. Pomiary zagęszczono również w pobliżu domniemanych składów eutektyków.

Sposób przygotowania próbek podano w części 2.1, poddawano je ponadto wstępnej obróbce termicznej, jak to zaznaczono przy opisie badań układu dwuskładnikowego $SrO-Al_2O_3$. 16 wykresów (rysunki od 13 do 28) przedstawia przekroje wzdłuż izokoncentrat o stałej zawartości tlenku glinu różniących się o 5% Al_2O_3 (w granicach od 15 do 50% Al_2O_3) oraz przekroju wzdłuż izokoncentrat o stałej zawartości tlenku krzemu różnących się zawartością SiO_2 o 5% (w granicach od 10 do 45% SiO_2). Wykresy te przedstawiają wpływ dodatku anionotwórczego na występowanie maksimów i minimów temperatur topnienia.

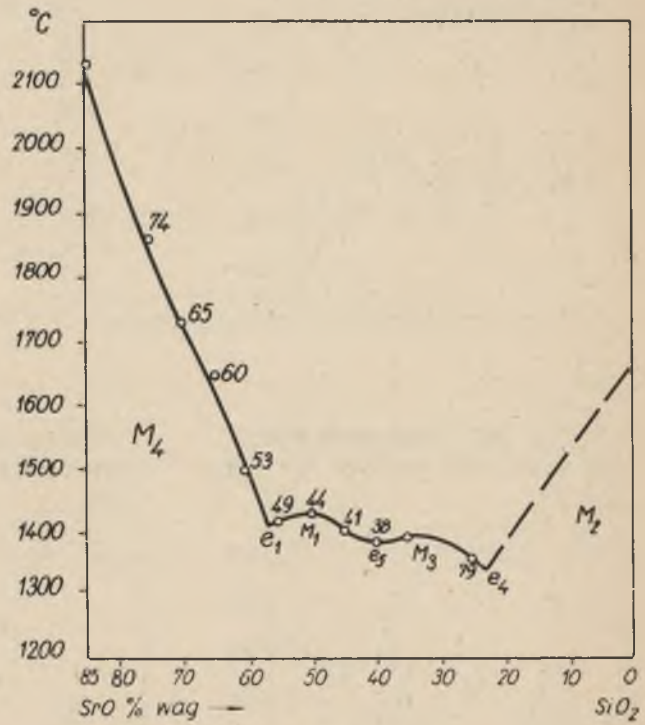
Rysunek 13 przedstawia temperatury topnienia w układzie $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ uzyskane wzdłuż izokoncentraty Al_2O_3 = 10% wagowych. Wykres ten reprezentuje dla punktu zerowego mieszaninę dwuskładnikową zawierającą 10% Al_2O_3 i 90% SrO, w punkcie krańcowym zawartość SrO = 0, zawartość SiO_2 = 90%. Obserwuje się tu niemal liniowy, bardzo silny spadek temperatury topnienia od ponad 2000°C dla mieszaniny zawierającej 90% SrO do ok.1440°C dla mieszaniny zawierającej ok. 60% SrO. Punktowi odpowiadającemu zawartości 61% SrO odpowiada minimum e_1, po którym przy zawartości 55% SrO występuje dość wybitne maksimum należące do pola M_1 o temperaturze topnienia 1480°C. W miarę zmniejszania się ilości SrO w mieszaninie do 30% następuje paraboliczny spadek temperatury topnienia do 1230°C, która stanowi najniższą w rozważanym przekroju. Przy zawartości SrO 10% występuje mniej wybitne maksimum w polu M_2 (1640°C), po którym znów płytkie minimum e_3 (1620°C) na linii wzrastających temperatur topnienia.

Minima odpowiadają tu liniom eutektycznym dzielącym pola poszczególnych związków w trójkącie trójskładnikowym. Maksimum występujące w punkcie nr 43 przynależy do obszaru M_1 związku $SrO.SiO_2$, natomiast maksimum w punkcie 8 w obszarze M_2 odpowiada pobocznicy krystobalitu.

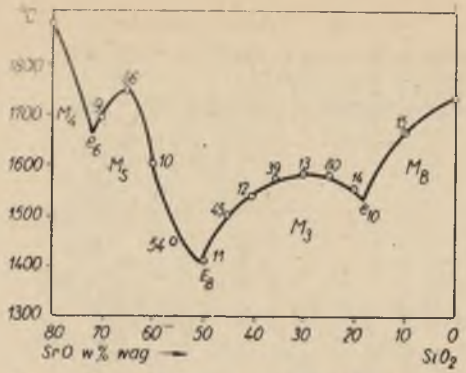
Rysunek 14 reprezentuje przekrój odpowiadający zawartości 15% Al_2O_3. Pierwszy odcinek krzywej wykazuje pełną analogię do poprzedniego wykresu. Jest to stromy odcinek odpowiadający spadkowi temperatury topnienia od 2120°C dla mieszaniny o zawartości 85% SrO do 1420°C, gdy stężenie tej substancji zmniejszyło się do 55%. W pobliżu tego punktu występuje minimum, stanowiące odpowiednik e_1 na wykresie poprzednim z przesunięciem w kierunku mniejszej zawartości SrO. Poprzednio obserwowane maksimum jest teraz znacznie słabiej wyrażone i również przesunięte na prawo (50% SrO=1430°C).



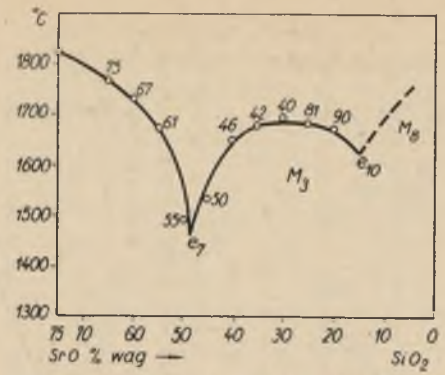
Rys.13. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 10% Al_2O_3



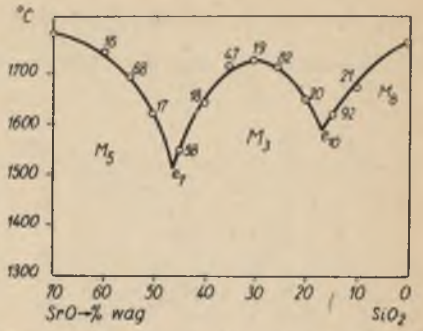
Rys.14. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 15% Al_2O_3



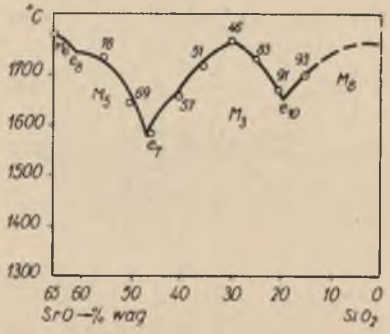
Rys.15. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 20% Al_2O_3



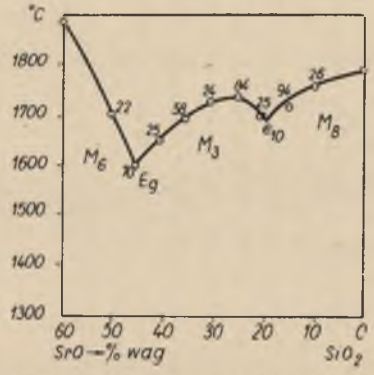
Rys.16. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 25% Al_2O_3



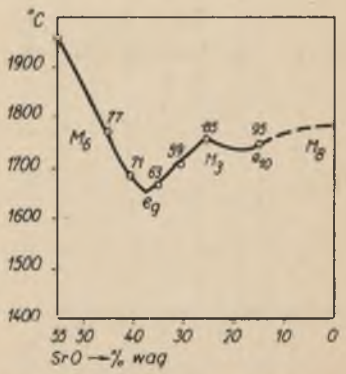
Rys.17. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 30% Al_2O_3



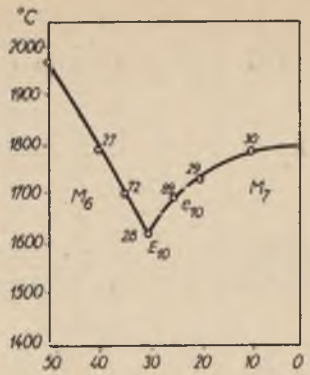
Rys.18. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 35% Al_2O_3



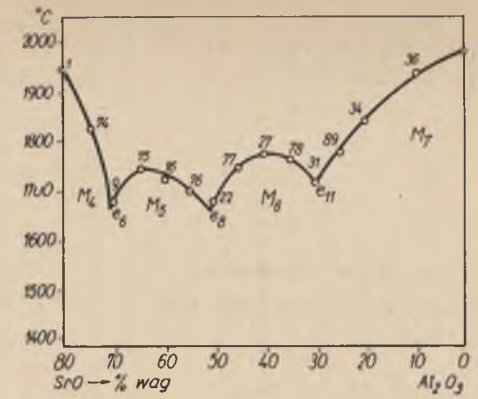
Rys.19. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 40% Al_2O_3



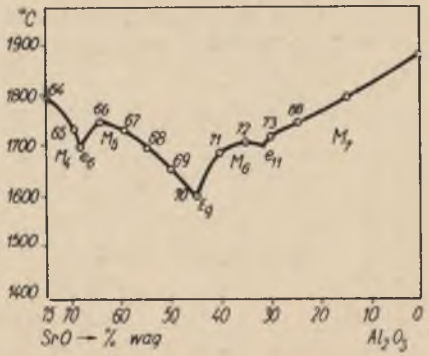
Rys.20. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 45% Al_2O_3



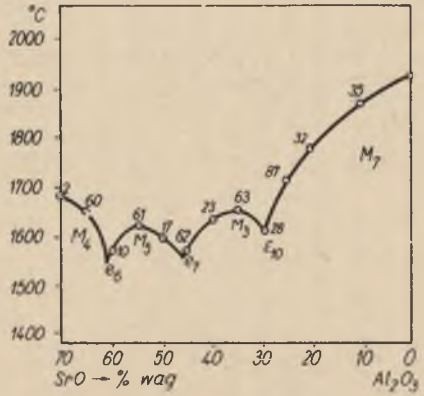
Rys.21. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 50% Al_2O_3



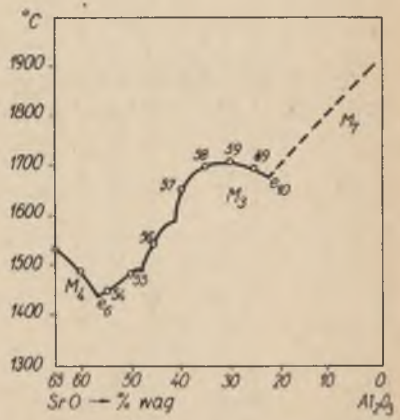
Rys.22. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 10% SiO_2



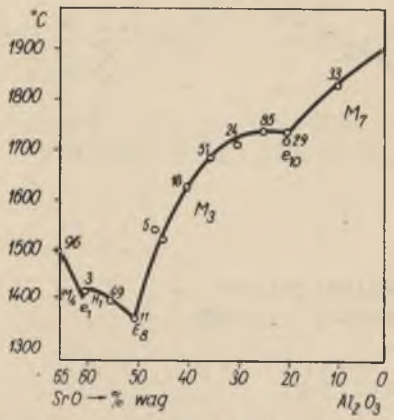
Rys.23. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 15% SiO_2



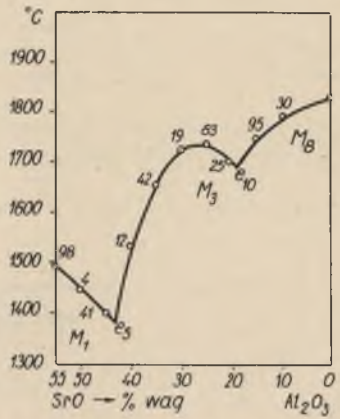
Rys.24. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 20% SiO_2



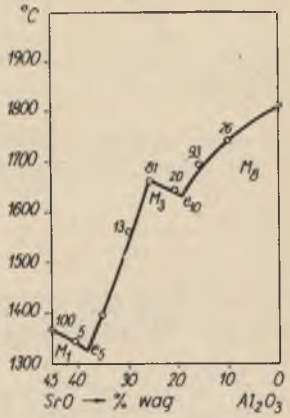
Rys.25. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 25% SiO_2



Rys.26. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 30% SiO_2



Rys.27. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 40% SiO_2



Rys.28. Krzywa topnienia dla izokoncentraty 50% SiO_2

Na linii opadającej ku niższym temperaturom topnienia zaznacza się nieuwidocznione na poprzednim diagramie minimum przy 40% SrO (e_5), przedzielone płytkim maksimum (35% SrO) należącym do M_3 od najniższego minimum e_4 (23% SrO = 1350°C).

Krzywa topnienia opadająca stromo w miarę wzrostu zawartości SiO_2 odpowiada zboczu wzgórza obejmującego SrO oraz związki $3SrO.SiO_2$ i $2SrO.SiO_2$. W pobliżu punktu nr 49 przebiega linia eutektyku e_1 dzieląca pola dwóch związków krzemianu trójstrontowego i krzemianu dwustrontowego od pola przynależnego do $SrO.SiO_2$. Minimum e_5 w próbce nr 38 odpowiada linii eutektycznej między polem krzemianu strontowego a nowym związkiem odpowiadającym swoim składem skaleniowi strontowemu $SrO.Al_2O_3.2SiO_2$. Przy zawartości ok. 65% SiO_2 krzywa przecina linię eutektyczną e_4 rozgraniczającą pola $SrO.Al_2O_3.2SiO_2$ od pola czystego krystobalitu. Linia kreskowana została ustalona na podstawie interpolacji zestawionego z wszystkich krzywych wykresu trójskładnikowego.

Dodatek dalszych 5% Al_2O_3 do układu powoduje dość istotne zmiany w ogólnym charakterze przebiegu krzywych wyrażających zależność temperatury topnienia od składu. Przede wszystkim wynika to z obniżenia się punktu topliwości dla mieszaniny dwuskładnikowej $SrO-Al_2O_3$, wynoszącego dla 80% już tylko 1880°C przy równoczesnym podwyższeniu temperatury topnienia mieszaniny $SiO_2-Al_2O_3$ do 1740°C (zapewne powstawanie fazy mulitowej). Najniższe minimum w omawianym przypadku występuje w punkcie stanowiącym punkt eutektyczny układu trójskładnikowego E_8 przy zawartości 50% SrO. Na linii łączącej E_8 z początkiem układu pojawiło się dość głębokie minimum e_6 (72% SrO = ok. 1660°C) oraz następujące po nim maksimum dla pola M_5)65% SrO = 1750°C). Maksimum w obszarze M_3 wykształcone w punkcie odpowiadającym 28% SrO osiąga temperaturę 1580°C. Przy 18% SrO występuje minimum e_{10} (1530°C), oddzielające M_3 od wzrastającej monotonicznie krzywej w stronę dwuskładnikowej mieszaniny o zawartości 80% SiO_2.

Maksimum w punkcie nr 66 odpowiada polu (M_5) glinianu trójstrontowego, następnie linia od punktu eutektycznego nr 11 (E_8) przez maksimum od nr 14 (e_{10}) przechodzi przez pole (M_3) glinokrzemianu strontowego, ($SrO.Al_2O_3.2SiO_2$) i po przejściu przez linię eutektyczną biegnie polem mulitu.

Następny dodatek Al_2O_3 powoduje przede wszystkim, że aż do zawartości 40% tlenku glinowego występują tylko dwa minima: e_7 i e_{10} oraz jedno maksimum środkowe w obszarze M_3. Krzywa bierze początek w wierzchołku glinianu trójstrontowego ($3SrO.Al_2O_3$) biegnie polem inkongruentnego glinokrzemianu dwustrontowego ($2SrO.Al_2O_3.SiO_2$), przecina linię eutektyczną e_7 przy zawartości ok. 55%

SrO, następnie pole $SrO.Al_2O_3.2SiO_2$ i po przejściu następnej linii eutektycznej e_{10} wznosi się polem mulitu.

Minimum e_7 położone jest aż do 40% Al_2O_3 w punkcie odpowiadającym ok. 45% SrO. Minimum e_{10} ulega niewielkim przesunięciom w zakresie od 15 do 20% SrO, w miarę wzrostu zawartości Al_2O_3. Maksimum M_3 natomiast obserwowane dla ok. 30% SrO w przypadku zawartości Al_2O_3 = 20, 25, 30 i 35% (rys.15, 16, 17 i 18) przy zawartości Al_2O_3 = 40 i 45% przesuwa się do 25% SrO (rys. 19 i 20). Wszystkie punkty topnienia mają tendencje wzrostowe w miarę zwiększania się ilości tlenku glinu, przy czym maksimum M_3 wzrasta od ok. 1700° dla 25% Al_2O_3 do 1760°C dla 45% Al_2O_3. Zaznacza się również podwyższenie temperatury topnienia w punktach określonych jako minima. Dla e_7 wzrasta od ok. 1450° do 1600°C, dla e_{10} natomiast od 1550°C do 1700°C przejściowo malejąc od ok. 1600°C przy zawartości 30% Al_2O_3.

Minima e_7 i e_{10} pozwalają na określenie położenia linii eutektycznych w polu trójkąta reprezentującego układ trójskładnikowy i podział tego pola na części odpowiadające związkom:
$3SrO.Al_2O_3$-$SrO.Al_2O_3$ - $2SrO.Al_2O_3.SiO_2$ - $SrO.Al_2O_3.2SiO_2$- $3Al_2O_3.$ $.2SiO_2$.

Jakościowo różny od poprzednich jest wykres izokoncentraty odpowiadającej 50% Al_2O_3.
Występuje tu tylko jedno minimum przy zawartości 30% SrO, które odpowiada punktowi eutektycznemu E_{10}. Temperatura topnienia układu wynosi w tym punkcie 1620°C. Od tego punktu w stronę wzrastającej ilości dwutlenku krzemu krzywa przebiega po linii eutektyku e_{10} (między punktami nr 28-29) na diagramie trójskładnikowym, wzrastając do temperatury ponad 1800°C dla mieszaniny bogatej w mulit.

Odmiennie przedstawia się sytuacja w przypadku przekrojów wykonanych wzdłuż izokoncentrat odpowiadających stałym zawartościom SiO_2 w granicach od 10 do 50%, a zbadanych przy zmianie stężenia dwutlenku krzemu co 5%.

Rysunek 22 przedstawia krzywą temperatur topnienia w układzie zawierającym 10% SiO_2 oraz zmienne ilości SrO i Al_2O_3. Punkt początkowy odpowiada 80% SrO i 10% Al_2O_3, punkt końcowy 0% SrO i 10% Al_2O_3. Przy zawartości 10-20% SiO_2 najwyższe temperatury topnienia występują w przypadku mieszanin dwuskładnikowych z tym, że ogólnie mieszaniny bogate w Al_2O_3 wykazują wyższe punkty topnienia, co uwidacznia się szybkim wzrostem odpowiednich gałęzi krzywych do wartości 1900 - 2000°C. W obszarze trójskładnikowym przy zawartości do 30% SiO_2 występuje sześć minimów (e_6, e_7, e_8,

e_{10} i e_{11}) oraz trzy występujące na terenie M_3, M_5 i M_6. Przy zawartości dwutlenku krzemu od 35 do 45% obserwuje się już tylko dwa minima (e_5, e_{10}) oraz jedno maksimum w polu M_3.

W przypadku izokoncentraty 10% SiO_2 minima e_6 i e_8 wyrażają prawie jednakową temperaturę topnienia ok. 1680°C i leżą w zakresie zawartości SrO = 71 i 52%, minimum e_{11} wyraża wyższy punkt topnienia (1740°C) mieszaniny uboższej w SrO (30%). Wartości maksimów nie są silnie zróżnicowane (1770°C przy 65% SrO w polu M_5 oraz 1800°C przy ok. 40% SrO dla M_6), przy czym również mniejszej zawartości SrO odpowiada wyższa temperatura topnienia.

Wzrost zawartości SiO_2 o 5% powoduje obniżenie najniższej temperatury topnienia układu do 1600°C (E_9 na rys.23 przy 45% SrO) przy równoczesnym ogólnym podwyższeniu średniej temperatury topnienia w zakresie całego układu, co wyraża się również w przypadku pozostałych maksimów i minimów (e_6 -1710°C przy 68% SrO, e_{11} - 1700°C przy 32% SrO - M_5 1750°C przy 62% SrO i M_6 - 1710°C przy 35% SrO).

Krzywa na rys.24 przedstawia odpowiednią zależność dla zawartości SiO_2 = 20% i jest bardzo podobna w swym przebiegu do krzywej dla 10% SiO_2 z tym, że jest przesunięta w stronę niższych temperatur topnienia o ponad 100° w swej środkowej części. Minima e_6 i e_7 dla 61 i 46% SrO wynoszą tu około 1570°C, a E_{10}-1620°C. Maksima również nieco wzrastają w kierunku rosnącej zawartości Al_2O_3 (M_5 - 1640°C przy 55% SrO i M_3 - 1670°C przy 35% SrO). Przy zawartości SiO_2 30% obserwuje się już poważne zmiany w kształcie rozważanej zależności. Występują tu wprawdzie wszystkie poprzednio zaobserwowane ekstrema, jednakże rozpiętość między najwyższymi a najniższymi temperaturami topnienia w układzie silnie wzrasta, a ponadto różnica między skrajnymi punktami, odpowiadającymi mieszaninom dwuskładnikowym, która przy 20% SiO_2 wynosiła blisko 300° - obecnie wzrosła do blisko 450°C. Najniższa temperatura układu wyrażona punktem E_8 wynosi tu 1400°C (50% SrO), a bliskie drugie minimum e_1 wyraża punkt 1420°C (61% SrO). Dzielące je maksimum M_1 jest niezbyt wyraźnie zaznaczone osiągając zaledwie wartość 1440°C (przy 59% SrO). W obrębie mieszanin bogatych w Al_2O_3 w dalszym ciągu temperatury topnienia utrzymują się wysokie, osiągając w maksimum M_3-1760°C przy 25% SrO i w minimum e_{10} - 1740°C, Dalszy wzrost temperatur w stronę mieszanin tlenku glinu z dwutlenkiem krzemu wyraża wysoką wartość dla korundu i mulitu i sięga przy nieobecności SrO 1935°C.

Na dalszych dwóch wykresach (rys. 27 i 28) minimum e_6 zanika, powstaje nowe minimum e_5 opadające do 1390°C dla 40% SiO_2.

Odpowiada ono zmniejszającym się ilościom SrO w mieszaninie. Maksimum M_3 wynoszące 1760°C przy zawartości 35% SiO_2 i nieco niższe przy 40% SiO_2 spada do 1720°C dla zawartości krzemionki 45%. Podobne tendencje wykazują minimum e_{10}.

Przeprowadzone doświadczalnie oznaczenia temperatur topnienia mieszanin tlenku strontu, tlenku glinu i dwutlenku krzemu wzdłuż izokoncentrat stanowiły podstawę do opracowania pola układu trójskładnikowego oraz właściwego rozmieszczenia w nim pól przynależnych poszczególnym związkom, jak również naniesienie krzywych eutektycznych dzielących te pola.

Odpowiedni wykres trójkątny zamieszczony jest na rysunku 29. Liniami ciągłymi zaznaczono na nim krzywe eutektyczne, naniesiono również położenie związków chemicznych, których występowanie potwierdzono w dalszej części pracy na drodze rentgenograficznej.

Poszczególne liczby na wykresie oznaczają numery próbek. Ich naniesienie umożliwia porównanie danego punktu z jego odpowiednikami na wykresach dwuskładnikowych oraz znalezienie przynależnego rentgenogramu. Przy każdym punkcie zaznaczono znalezioną doświadczalnie temperaturę topnienia.

Przebieg linii eutektycznych opracowano w oparciu o minima obserwowane na poszczególnych izokoncentratach.

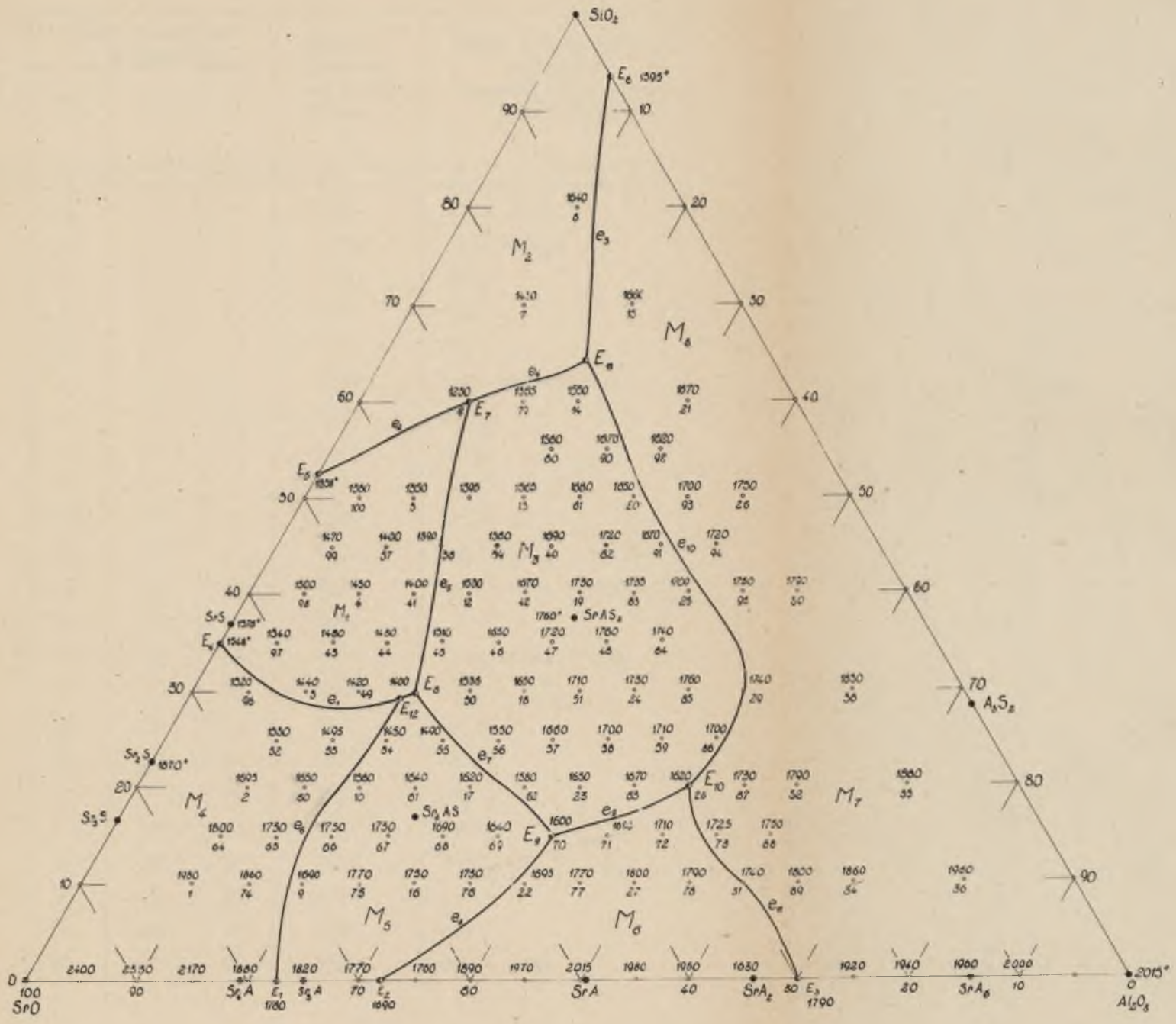
2.5.2. Oznaczenia rentgenograficzne

Dla potwierdzenia wyników uzyskanych w toku analizy krzywych zależności punktów topnienia od składu mieszanin zawierających SrO, Al_2O_3 i SiO_2 - wykonano serię zdjęć rentgenowskich metodą Debye-Scherrera. Jako zasadniczy przedmiot pomiarów przyjęto mieszaniny wymienionych tlenków wybrane wzdłuż poszczególnych izokoncentrat Al_2O_3 różniące się między sobą o 10% udziałem jednego z postałych składników. Niezależnie od tego zestawiono próbki o składzie odpowiadającym całkowitym stosunkom molowym.

W sumie wykonano 55 analiz rentgenograficznych próbek, których skład uwidoczniony jest w tablicy 9. Odpowiednie debyeogramy przedstawiono na rysunkach 30-35.

Obie metody badawcze zastosowane w toku pracy pozwoliły na stwierdzenie występowania w polu rozważanego układu dwóch nieopisanych dotychczas w literaturze związków, odpowiadających stosunkom molowym $SrO:Al_2O_3:SiO_2$ jak 1:1:2 oraz 2:1:1.

Uzyskanie bliższych danych o związkach tych umożliwiło zastosowanie dyfraktometru jonizacyjnego. Charakterystykę dyfrakcyjną próbek wzorcowych podano w tablicy 10, odpowiednie rentgenogramy ukazuje rysunek 36.



Rys.29. Układ $SrO-Al_2O_3-SiO_2$

Tablica 9

Skład fazowy i temperatura topnienia mieszanek z układu $SrO-Al_2O_3-SiO_2$

Nr próbki	Skład surowcowy w % wagowych			Średnia temperatura topnienia °C	Skład fazowy próbki wypalonej (oznaczony rentgenograficznie)
	SrO	Al_2O_3	SiO_2		
1	2	3	4	5	6
1	80	10	10	1980	SrO + Sr_3S
2	70	10	20	1695	Sr_3S + Sr_2S
3	60	10	30	1440	SrS
4	50	10	40	1450	SrS
5	40	10	50	1350	SrS
6	30	10	60	1230	faza bezpostac.
7	20	10	70	1430	SiO_2
8	10	10	80	1640	SiO_2
9	70	20	10	1690	Sr_4A + Sr_3A
10	60	20	20	1580	Sr_3A
11	50	20	30	1400	Faza szkl. + śl,SrS
12	40	20	40	1530	faza szkl. + SrO+SiO_2
13	30	20	50	1565	
14	20	20	60	1550	faza szkl. + SiO_2
15	10	20	70	1660	SiO_2 + A_3S_2
16	60	30	10	1750	Sr_3A
17	50	30	20	1620	Sr_2AS
18	40	30	30	1650	$SrAS_2$
19	30	30	40	1730	$SrAS_2$
20	20	30	50	1650	$SrAS_2$
21	10	30	60	1670	A_3S_2
22	50	40	10	1695	SrA
23	40	40	20	1650	SrA + $SrAS_2$

cd. tablicy 9

1	2	3	4	5	6
24	30	40	30	1730	$SrAS_2$
25	20	40	40	1700	$SrAS_2$
26	10	40	50	1750	A_3S_2
27	40	50	10	1800	SrA
28	30	50	20	1620	SrA_2 + SrA
29	20	50	30	1740	$SrAS_2$ + Al_2O_3
30	10	50	40	1790	A_3S_2
31	30	60	10	1740	SrA_2
32	20	60	20	1790	SrA_6 + Al_2O_3
33	10	60	30	1850	Al_2O_3
34	20	70	10	1860	SrA_6
35	10	70	20	1880	Al_2O_3
36	10	80	10	1960	Al_2O_3
37	45	10	45	1400	
38	40	15	45	1390	
39	35	20	45	1560	
40	30	25	45	1690	
41	45	15	40	1400	
42	35	25	40	1670	
43	55	10	35	1480	
44	50	15	35	1430	
45	45	20	35	1510	
46	40	25	35	1650	
47	35	30	35	1720	
48	30	35	35	1760	
49	55	15	30	1420	
50	45	25	30	1535	
51	35	35	30	1710	
52	65	10	25	1530	

cd. tablicy 9

1	2	3	4	5	6
53	60	15	25	1495	
54	55	20	25	1450	
55	50	25	25	1490	
56	45	30	25	1550	
57	40	35	25	1660	
58	35	40	25	1700	
59	30	45	25	1710	
60	65	15	20	1650	
61	55	25	20	1640	
62	45	35	20	1580	
63	35	45	20	1670	
64	75	10	15	1800	
65	70	15	15	1730	
66	65	20	15	1750	
67	60	25	15	1730	
68	55	30	15	1690	
69	50	35	15	1640	
70	45	40	15	1600	
71	40	45	15	1690	
72	35	50	15	1710	
73	30	55	15	1725	
74	75	15	10	1860	
75	65	25	10	1770	
76	55	35	10	1730	
77	45	45	10	1770	
78	35	55	10	1790	
79	25	15	60	1365	
80	25	20	55	1580	
81	25	25	50	1680	
82	25	30	45	1720	

cd. tablicy 9

1	2	3	4	5	6
83	25	35	40	1735	
84	25	40	35	1740	
85	25	45	30	1760	
86	25	50	25	1700	
87	25	55	20	1730	
88	25	60	15	1750	
89	25	65	10	1800	
90	20	25	55	1670	
91	20	35	45	1670	
92	15	30	55	1620	
93	15	35	50	1700	
94	15	40	45	1720	
95	15	45	40	1750	
96	65	5	30	1520	Sr_2S
97	60	5	35	1540	SrS
98	55	5	40	1500	SrS
99	50	5	45	1470	SrS
100	45	5	50	1380	SrS
I	1 mol	1 mol	1 mol	1720	$SrAS_2$ + SrA
II	1	1	2	1765	$SrAS_2$
III	1	1	3	1650	SrS + SiO_2
IV	2	1	1	1705	Sr_2AS
V	3	1	1	1730	Sr_3A
VI	2	1	2	1450	SrS
VII	2	1	3	1500	SrS + SrA + SiO_2
VIII	1	2	1	—	SrA_2
IX	1	3	1	1810	SrA_6 + SrS
X	1	2	2	1720	$SrAS_2$
XI	1	3	2	1775	SrA_2 + SrA
XII	2	2	1	—	SrA + SrA_2
XIII	2	3	2	—	SrA + SrA_2
XIV	3	1	3	—	SrS + faza bezpostać.

γ-Al_2O_3

β-kwarc

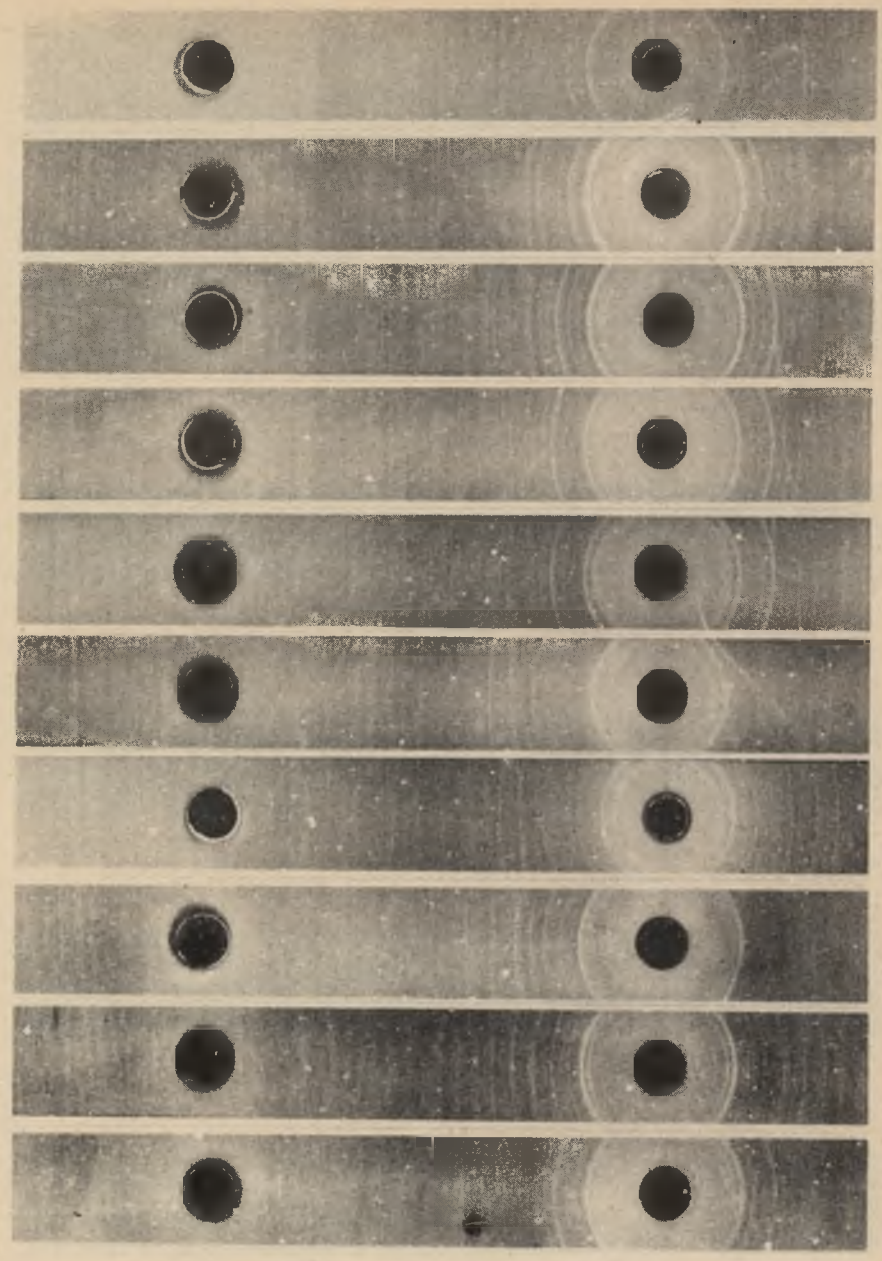
$SrCO_3$

$Sr(OH)_2$

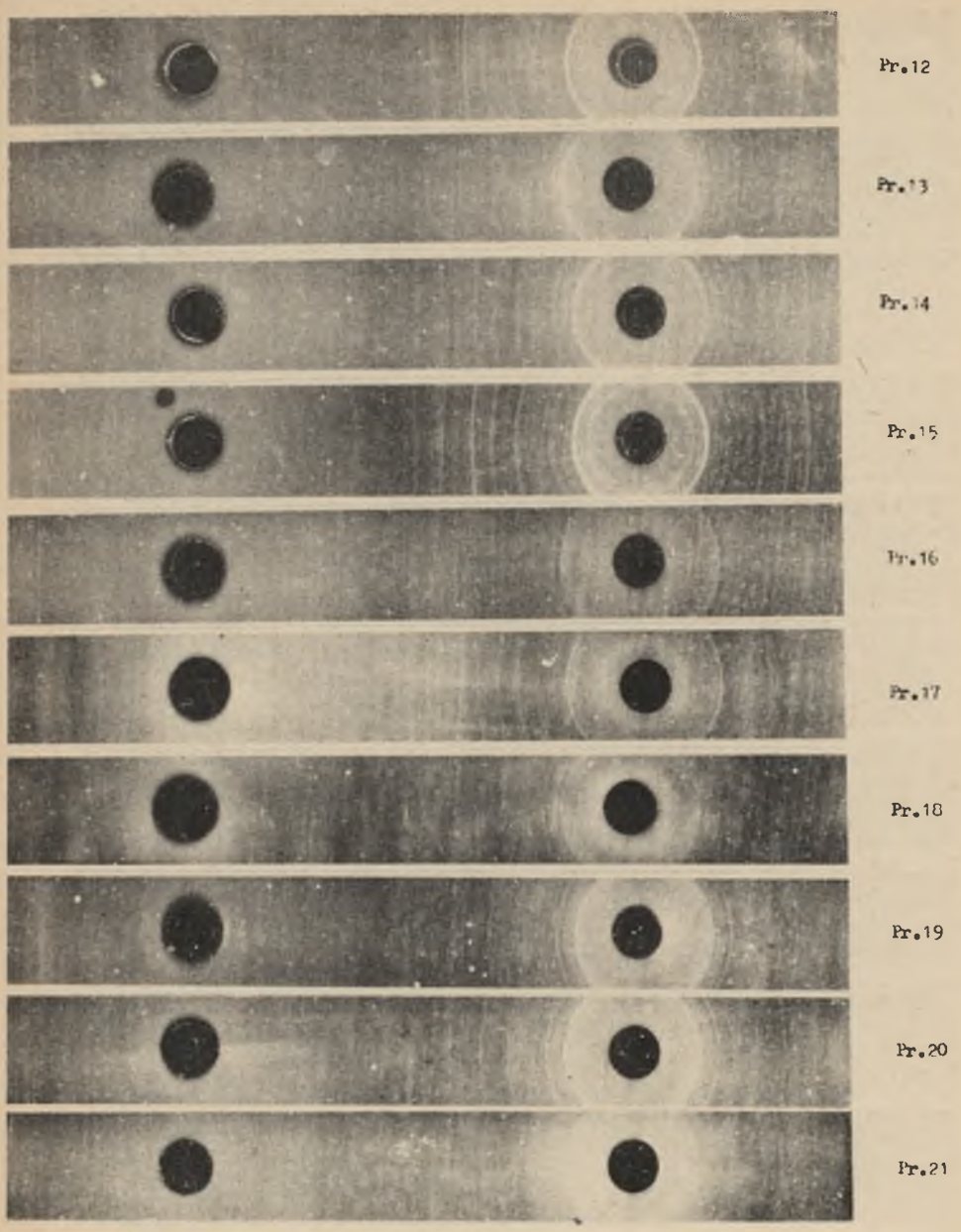
$SrO\ Al_2O_3\ 2SiO_2$

$2SrO\ Al_2O_3\ SiO_2$

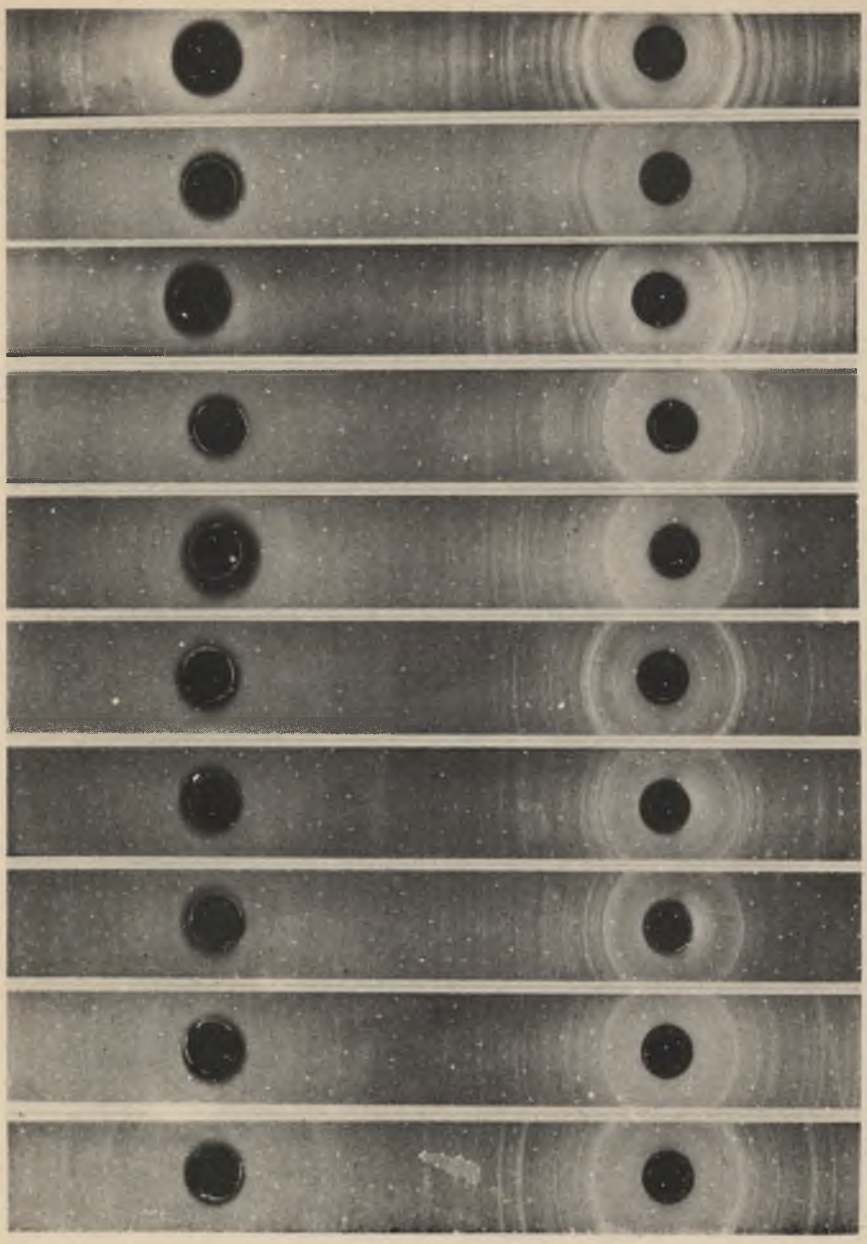
Rys.30. Debyeogramy wzorcowe surowców i znalezionych związków



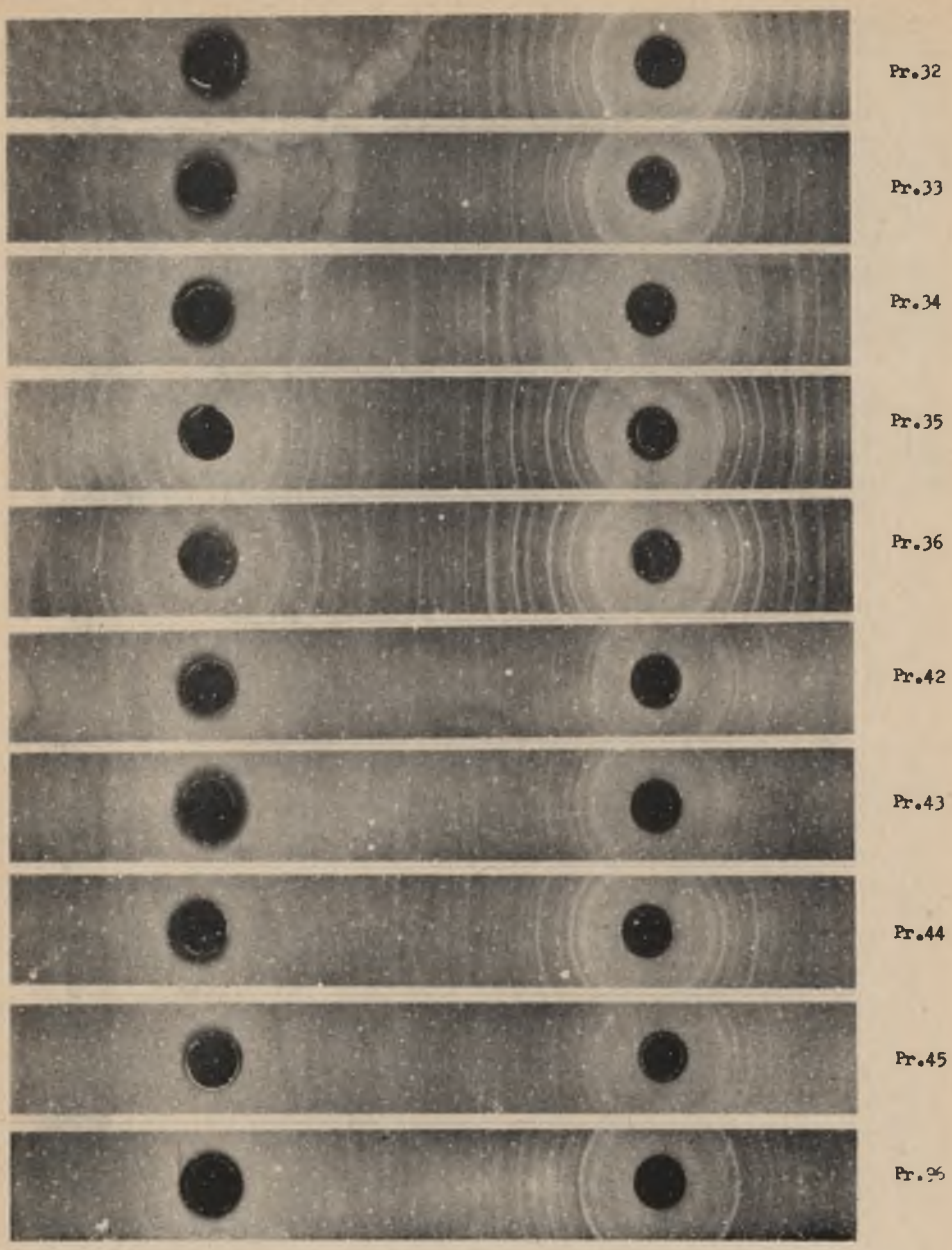
Rys.31. Rentgenogramy próbek od nr 1-11



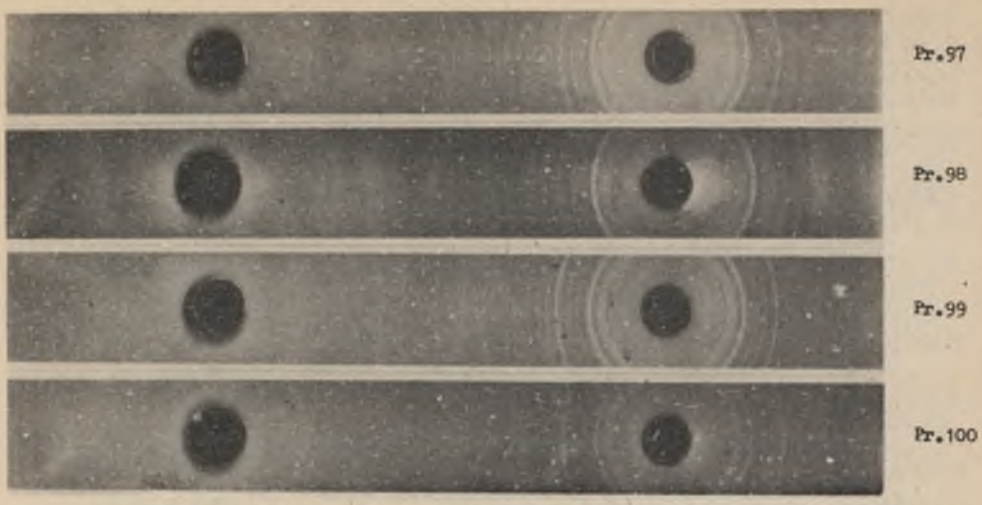
Rys.32. Rentgenogramy próbek od nr 12-21



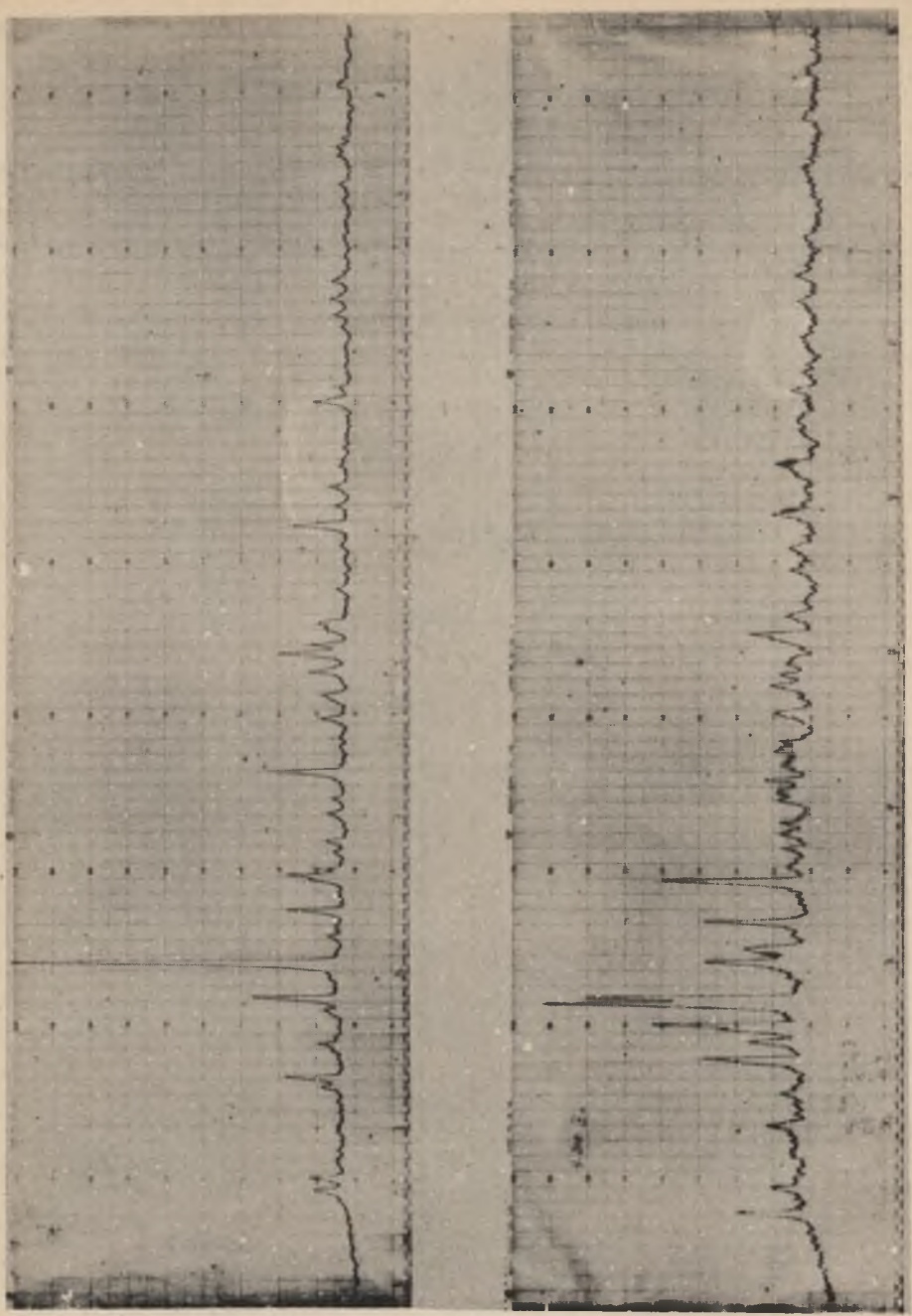
Rys.33. Rentgenogramy próbek od nr 22-31



Rys.34. Rentgenogramy próbek od nr 32-36, 42-45 i 96



Rys.35. Rentgenogramy próbek od nr 97-100



$2SrO.Al_2O_3.SiO_2$ $SrO.Al_2O_3.2SiO_2$

Rys.36. Dyfraktogramy znalezionych związków w układzie $SrO-Al_2O_3-SiO_2$

Tablica 10

Charakterystyka dyfrakcyjna związków z układu $SrO-Al_2O_3-SiO_2$

$2SrO.Al_2O_3.SiO_2$			$SrO.Al_2O_3.2SiO_2$		
nr	d_{nkl} Å	I	nr	d_{nkl} Å	I
1	2	3	4	5	6
1	2,8058	10	1	3,2690	20
2	2,6750	10	2	2,8946	10
3	2,0002	10	3	2,3142	10
4	1,9673	20	4	2,1067	10
5	1,7987	10	5	1,9200	30
6	1,6647	10	6	1,8395	20
7	1,6214	30	7	1,7855	20
8	1,5145	100	8	1,7661	40
9	1,4307	5	9	1,6817	80
10	1,3782	20	10	1,6647	60
11	1,3109	10	11	1,5420	30
12	1,3014	20	12	1,5012	20
13	1,2892	5	13	1,4306	30
14	1,2570	5	14	1,3368	40
15	1,2374	10	15	1,3046	10
16	1,1935	10	16	1,2685	10
17	1,1693	10	17	1,2241	10
18	1,1313	30	18	1,1860	10
19	1,0852	5	19	1,1533	10
20	1,0632	10	20	1,1335	10
21	1,0376	10	21	1,1146	10
22	1,0138	10	22	1,0986	10
23	1,0005	20	23	1,0668	10
24	0,9891	10	24	1,0360	10
25	0,9702	10	25	1,0248	10
26	0,9418	5	26	1,0154	10
27	0,8996	20	27	1,0124	10
28	0,8884	5	28	0,9832	10
29	0,8771	5	29	0,9715	10
30	0,8375	10	30	0,9587	5
31	0,8314	5	31	0,9338	10
32	0,8069	5	32	0,9197	10
33	0,8029	5	33	0,9114	5
34	0,8025	5	34	0,8977	10
35	0,7980	5	35	0,8681	10
36	0,7793	5	36	0,8523	10

cd. tablicy 10

1	2	3	4	5	6
37	0,7756	5	37	0,8356	10
38	0,7746	5	38	0,8284	10
39	0,7738	5	39	0,8244	10
40	0,7698	5	40	0,8144	10
41	0,7697	5	41	0,8051	10
			42	0,7980	10
			43	0,7976	10
			44	0,7958	10
			45	0,7915	10
			46	0,7895	10
			47	0,7796	10
			48	0,7776	10
			49	0,7774	10
			50	0,7747	10
			51	0,7723	10
			52	0,7688	10
			53	0,5686	10

2.5.3. Omówienie wyników

W wyniku badań przeprowadzonych nad trójskładnikowym układem $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ stwierdzono, że występują w nim następujące związki chemiczne:

1) kongruentny $SrO.Al_2O_3.2SiO_2$ ($SrAl_2Si_2O_8$) topiący się w temperaturze 1765°C,

2) inkongruentny związek $2SrO.Al_2O_3.SiO_2$ ($Sr_2Al/AlSiO_7$) leżący w polu glinianu trójstrontowego i topiący się w temperaturze 1705°C, krystalizujący w układzie regularnym.

Istnienie związku pierwszego z wymienionych było sygnalizowane przez Eskolę, który jak to wynika ze szczegółowego omówienia we wstępie, bliżej go nie zbadał. Drugie z połączeń nie było dotąd w ogóle wzmiankowane w literaturze.

W polu rozważanego układu zbadano ponadto pięć potrójnych eutektyków, o składzie:

E_7 30% SrO, 10,0% Al_2O_3, 60,0% SiO_2 temp.topn. 1230°

E_8 50% SrO, 20,0% Al_2O_3, 30,0% SiO_2 temp.topn. 1400°C

E_9 45% SrO, 40,0% Al_2O_3, 15,0% SiO_2 temp.topn. 1600°C

E_{10} 30% SrO, 50,0% Al_2O_3, 20,0% SiO_2 temp.topn. 1620°C

E_{11} 17% SrO, 18,0% Al_2O_3, 65,0% SiO_2 temp.topn. 1560°C

Eutektyki te wyznaczają punkty węzłowe na krzywych eutektycznych, które z kolei dzielą pole trójkąta na części odpowiadające związkom kongruentnym. Tylko jedna z tych części obejmuje pole leżące całkowicie w polu trójkąta i zajęte przez związek trójskładnikowy, pozostałe przynależą do związków w układach dwuskładnikowych wchodzących w skład rozważanego układu trójskładnikowego.

Występowanie znalezionych na drodze analizy termicznej związków zostało potwierdzone badaniami rentgenowskimi, co pozwala na definitywne rozstrzygnięcie występowania połączeń krystalicznych.

W obrębie punktów nr 12 i 18 zauważono na rentgenogramach niezidentyfikowane linie, których nie można jednakże przypisać żadnemu z prawdopodobnych w tym otoczeniu związków. Problem ten wymagać będzie odrębnego i szczegółowego zbadania.

Przebieg krzywych zależności temperatury topnienia od składu, zbudowanych jako izokoncentraty przy stałych zawartościach Al_2O_3 i SiO_2, pozwala stwierdzić, że ogólnie temperatura topnienia w badanym układzie kształtuje się znacznie powyżej temperatur topnienia w odpowiednich układach zawierających w miejsce strontu wapń lub bar.

Dodatek tlenku glinu przy stałym stosunku $SrO:SiO_2$ powoduje podwyższenie temperatury topnienia (i tym samym ogniotrwałości) mieszanin, podczas gdy dodatek SiO_2 do mieszanin o stałym stosunku $SrO : Al_2O_3$ powoduje obniżenie temperatury topnienia.

Najniższe temperatury topnienia obserwowane w badanym układzie wynoszą nieco poniżej 1400°C i tylko w jednym przypadku obserwowano obniżenie temperatury tej do ok. 1230°C, a to dla mieszaniny zawierającej 30% SiO_2 i tylko 10% Al_2O_3.

Wszystkie mieszaniny zawierające więcej niż 40% Al_2O_3 wykazują temperaturę topnienia powyżej 1600°C i przekraczają w szeregu punktach 1700 a nawet 1800°C. Dla mieszanin ponad 30% Al_2O_3 odpowiednie temperatury są nieco niższe, w żadnym jednak punkcie nie opadają poniżej 1500°C, a w obrębie maksimum przekraczają 1700°C.

Niezależnie od zawartości tlenku glinu mieszaniny, w których ilość SiO_2 nie przekracza 10% topią się w temperaturze ponad 1700°C, a jeśli procent SiO_2 jest mniejszy niż 20% - powyżej 1560°C.

Dane dowodzą potencjalnej przydatności mieszanin opartych o trójskładnikowy układ $SrO - Al_2O_3 - SiO_2$ jako podstawy wyrobów ogniotrwałych.

3. Uogólnienie wyników i wnioski końcowe

1. Opracowany na podstawie oznaczeń temperatury topnienia mieszanin i związków w układzie $SrO-Al_2O_3$ wykres fazowy, pełniejszy od opisanych dotychczas w literaturze, pozwala na rozstrzygnięcie niektórych spornych zagadnień związanych z położeniem związków i eutektyków, a także stwierdzenie pewnych nowych faktów w szczególności:

a) że związek $SrO.Al_2O_3$ rzeczywiście istnieje, co było kwestionowane między innymi przez Wartenberga [57],

b) że połączenie $SrO.2Al_2O_3$ ma charakter inkongruentny, a więc przeciwnie niż przypuszczał Massazza [59], [60], twierdząc że jest on kongruentny,

c) że w układzie $SrO - Al_2O_3$ występuje 5 związków chemicznych (potwierdziły to badania rentgenograficzne), w tym dwa kongruentne i trzy inkongruentne oraz trzy mieszaniny eutektyczne,

d) że najwyższa temperatura topnienia w tym układzie wynosi 2015°C (związek o składzie $SrO.Al_2O_3$), najniższa natomiast 1690°C (eutektyk o składzie 67% SrO i 33% Al_2O_3).

2. W wyniku pomiarów kinetycznych dotyczących szybkości powstawania związku $SrO.Al_2O_3$, jako najwyżej topliwego w całym układzie stwierdzono, że synteza ta przebiega dwustopniowo, z pośrednim wytwarzaniem połączenia $SrO.2Al_2O_3$, które dopiero w następnym stadium reaguje z nadmiarem SrO.
Synteza $SrO.2Al_2O_3$ przebiega stosunkowo szybko i już w temperaturze 1650-1750°C w ciągu kilku do kilkunastu minut stwierdza się przereagowanie całej ilości wprowadzonego do układu tlenku glinu. Drugi etap, wytworzenie glinianu jednostrontowego $SrO.Al_2O_3$ w obecności nadmiaru SrO w stosunku do $SrO.2Al_2O_3$ jest znacznie wolniejszy i dobiega końca w cytowanej temperaturze dopiero po upływie ok. 2 godzin.

3. Pierwsze systematyczne badania temperatur topnienia oraz charakterystyk rentgenograficznych w całym polu układu trójskładnikowego $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ poparte wyliczeniem stałych sieciowych indywiduów chemicznych na podstawie debyeogramów, umożliwiły:

a) potwierdzenie istnienia związków $SrO.Al_2O_3.2SiO_2$ oraz wyznaczenie jego temperatury topnienia wynoszącej 1765°C,

c) stwierdzenie występowania połączenia $2SrO.Al_2O_3.SiO_2$, które scharakteryzowano jako inkongruentne i topiące się w temperaturze 1705°C,

c) stwierdzenie, że w polu rozważanego układu trójskładnikowego występuje 6 potrójnych punktów eutektycznych,

d) znalezienie przebiegu linii eutektycznych dzielących pole trójkąta fazowego na powierzchnie przynależne poszczególnym indywiduom chemicznym występującym w całym układzie.

4. Punkty topnienia w rozważanym układzie trójskładnikowym $SrO-Al_2O_3-SiO_2$ podnoszą się przy wzroście zawartości tlenku glinu, a nieco obniżają przez dodatek SiO_2. Stwierdzono to na drodze szczegółowej analizy wpływu dodatków poszczególnych tlenków na temperaturę topnienia mieszanin.

5. Biorąc pod uwagę znaczne różnice między najwyższymi i najniższymi temperaturami topnienia w rozważanych układach, a także obserwacje dokonane podczas przygotowywania i spiekania mas ceramicznych oraz stwierdzony fakt przebiegu pośrednich reakcji chemicznych w fazie stałej, należy się spodziewać, że przygotowane w sposób uwzględniający wyniki niniejszej pracy masy technologiczne powinny wykazywać dostateczną różnicę między temperaturą topnienia i spiekania by zapewnić wyrobom ogniotrwałym pożądane w praktyce własności, zwłaszcza odpowiednie wskaźniki wytrzymałościowe w wysokich temperaturach.

LITERATURA

[1] Bieljakin D.S., Łapun W.W., Toropow N.A.: Fizyko-chimiczeskije sistemy silikatnoj technołogii 1949.

[2] Toropow N.A.: Żurnał nieorg.chim. tom V wyp.4 (1960), 763.

[3] Eskola P.: J.Amer.Sci 5,4 (1922), 366.

[4] Dittler E., Lasch H.: Sitzger.Akad.Wiss. Wien Math.Naturwiss. Abt.5, 140, (1931) 389-396.

[5] Yoshiki B., Matsumoto K.: J.Amer.Ceram.Soc. 34,9 (1951) 283-286.

[6] Thomas R.H.: J.Amer.Ceram.Soc. 33,1 (1950), 35.

[7] Toropow N.A., Gałachow F.J.; Bondar J.A.: Dokłady Akad. Nauk SSSR 89 (1953), 189.

[8] Toropow N.A., Gałachow F.J., Bondar J.A.: Izw.Akad.Nauk. Otdiel.chim. nauk 5 (1954), 753.

[9] Toropow N.A., Gałachow F.J., Bondar J.A.: Silikattechnik 6, 11, (1955).

[10] Matwejew R.: Ogneupory 10, (1937), 684-697.

[11] Grylicki M.: Prace Inst.Mat.Ogniotr. nr 150, (1958).

[12] Grylicki M., Nadachowski F.: Biul.Inst.Hutnictwa 10, (1958), 243.

[13] Müller-Hesse H., Planz E.: Abhandlungen d.VI Internationalen Keramaschen Konngress Wiesbadne 1.9. 1958.

[14] Starczewski M.: Biulet.Inst.Hutnictwa 5 (1960).

[15] Starczewski M.: Biulet.Inst.Hutnictwa 6 (1960).

[16] Starczewski M.: Biulet.Inst.Hutnictwa 2 (1961).

[17] Watts A.S.: J.Amer.Cer.Soc. 34, 1/2, 63 (1951).

[18] Görlich E.: Chemia krzemianów - Wyd. Geologiczne W-wa 1957.

[19] Grim E.R.: Clay Minerals - New York 1952.

[20] Day M.K.W., Hill V.I.: Juorn.Phys.Chem. 57, (1953), 946.

[21] Stumpf H.C., Russell A.S., Newsome H.C., Tucker C.M.:Ind.Eng. Chem. 42 (1950) 1398.

[22] Hütting W., Ginnsberg W.: Ztf.anorg.Chem. 273 (1955) 93.

[23] Stirland D.I., Thomas A,G., Moort N.C.: Trans,Brit.Ceram.Soc. 22 (1958) 69.

[24] Kalinina A.M.: Żurnał nieorg.chim. 4,6 (1959) 455.

[25] Kracek F.C.: Handbook of Physical Constants Metling and Trans formations Temperatures of Mineral. and Allied Substances (1955).

[26] Jewstropew K.S., Toropow N.A.: Chimia kremnja i fiziczeskaja chimija silikatow, Moskwa 1950.

[27] Holtermann C.B.: Amer.Chim. 11, 14, (1940), 121.

[28] Hütting G.F., Arbes A.: Ztf.anorg.Chemie 192, (1930), 225.

[29] Eisenstein A.: Jorun.appl.Phys. 17 (1946) 434.

[30] Huber H., Wagner S.: Z.techn.Phys. 23 (1941) 1-12.

[31] Nogareda C.: An.Espan 29 (1931) 33 i 64.

[32] Grieg J.W.: Amer.Journ. of Science 5, 13 (1927) 1, 19.

[33] Stein G.: A.anorg,allg.Chemie 55 (1907) 159.

[34] Nacken R.: Zement 19 (1930) 818.

[35] Jander W., Wuhrer I.: Ztf.anorg.allg.Chemie 226 (1936) 225.

[36] Jander W., Hoffmann E.: Ztf.anorg.allg.Chemie 218 (1934) 221.

[37] Eitel W.: The physical chemistry of the Silicates Chicago 1954 (s. 1077).

[38] Hoffmann E.: Ztf.phys.Chem. B-28 (1935) 65, 69.

[39] Daniel O., Tscheischwili L.: Ztf. kristallogr 104 (1942) 348.

[40] Frechette V.D., Andrews A.J.: J.Amer.Cer.Sos.27 (1944) 197, 200.

[41] Nurse R.W.: J.Appleid Chem. 2 (1952) 244.

[42] Sergiejewa W.I., Głuszkowa W.B., Keler E.K.: Żurnał prikł.chimii XXXIV,1 (1961) 212-214.

[43] Braniski A.: Revue de Chemie 2 (1957) 1.

[44] Żurawlew W.F.: Ciement 8 (1939) 41-2.

[45] Massazza F.: Chimica e industria 37, 12 (1955) 939.

[46] Toropow N.A., Bojkowa A.I., Jewinusz A.F., Apinitis S,K.: Dokłady Akad.Nauk SSSR 137, 4 (1961) 882.

[47] Carlson E.T., Wells L.S.: J.Res.Nat.Bur.Stand.51,2 (1953)73.

[48] Braniski A.: Zement Kalk Gips 10,10 (1957) 398.

[49] Kracek F.C.: J.Amer.Cer.Soc. 52,4 (1930) 1440.

[50] Wartenberg H., Gurr W.: Z.anorg.u allg.Chemie 196 (1931) 381.

[51] Barany R., King E.G., Todd S.S.: J.Res.Nat.Bur.Stand 79(1957) 3639.

[52] Shepard E.S., Rankin G.A., Wrigt W.: J.Amer.Sci. 28 (1909) 302.

[53] Boven N.L., Grieg J.W.: J.Amer.Cer.Soc. 7 (1924) 238.

[54] Toropow N.A., Gałachow F.J.: Dokł.Akad.Nauk SSSR 78,2 (1951).

[55] Budnikow O.P., Tresjatskij S.G., Kuszakowskij W.J.: Dokłady Akad. Nauk SSSR 93, 2 (1953) 281.

[56] Pukall N.: Silikat. Ztf. 2 (1914) 92.

[57] Wartenberg A., Reusch H.J.: Ztf.f.anorg.u.allg.Chemie (1934).

[58] Lagerquist K., Wallmark S., Westgren A.: Ztf.anor.u.allg.Chemia 234, 1 (1937) 1-16.

[59] Massazza F.: Chim. e l'Industrie (Milano) 41 (1959) 108-115.

[60] Massazza F.: Ann.Chimica 51,12 (1961) 1375-81.

[61] Brisi C., Abbattista F.: Anna.Chimica, (Roma) 50 (1960) 165-69.

[62] Braniski A.: Zement Kalk Gips 14, 1/961/ 17-26.

[63] Jaeger F.M., Von Kloster A.S.: Ztf.anorg.u. allg.Chemie, 266 (1936) 225.

[64] Ksandopulo G.J., Sherrbow D.P.: Zawodskaja Laborat. 24 (1958) 1432.

[65] Ford C.L.: ASTM Bull, Nr 245 (1960) 71-5.

[66] Campbell I.E.: High-temperature technology, New York 1956.

[67] Mirkin L.I.: Sprawocznik po rentgenostrukturnomu analizu poli kristałow, Moskwa, 1961.

[68] Kaczanow N.N., Mirkin L.I.: Rentgenostrukturnyj analiz, Moskwa 196.

[69] Guinier A.: Theorie et technique de la Radiocristalographie DUNOD, Paris, 1956.

[70] Trzebiatowski W., Łukaszewicz K.: Zarys rentgenograficznej analizy strukturalnej Katowice 1960.

[71] Przybora E.: Rentgenostrukturalne metody identyfikacji minerałów i skał, W-wa 1957.

[72] Poraj-Koszic M.A.: Prakticzeskij kurs rentgenostrukturnogo analiza, t.II, Moskwa 1960.

[73] Kuźniecow M., Keler E.K.: Dokłady Akad.Nauk SSSR, 88,6 (1953) 1031.

POLITECHNIKA ŚLĄSKA BIBLIOTEKA GŁÓWNA Gliwice

ZESZYTY NAUKOWE POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ukazują się w następujących seriach:

A. AUTOMATYKA
B. BUDOWNICTWO
Ch. CHEMIA
E. ELEKTRYKA
En. ENERGETYKA
G GÓRNICTWO
IS. INŻYNIERIA SANITARNA
MF. MATEMATYKA-FIZYKA
M. MECHANIKA
NS. NAUKI SPOŁECZNE

Dotychczas ukazały się następujące zeszyty serii Ch:

Chemia z. 1, 1954 r., s. 87, zł 13,—
Chemia z. 2, 1957 r., s. 140, zł 29,25
Chemia z. 3, 1959 r., s. 110, zł 24,20
Chemia z. 4, 1961 r., s. 30, zł 2,80
Chemia z. 5, 1961 r., s. 165, zł 34,—
Chemia z. 6, 1961 r., s. 33, zł 3,15
Chemia z. 7, 1961 r., s. 62, zł 10,—
Chemia z. 8, 1961 r., s. 58, zł 6,30
Chemia z. 9, 1962 r., s. 119, zł 9,—
Chemia z. 10, 1962 r., s. 58, zł 5,80
Chemia z. 11, 1962 r., s. 110, zł 8,40
Chemia z. 12, 1962 r., s. 148, zł 11,50
Chemia z. 13, 1963 r., s. 82, zł 4,70
Chemia z. 14, 1963 r., s. 73, zł 5,—
Chemia z. 15, 1963 r., s. 81, zł 4,40
Chemia z. 16, 1963 r., s. 92, zł 5,30
Chemia z. 17, 1963 r., s. 117, zł 7,50
Chemia z. 18, 1963 r., s. 118, zł 7,65
Chemia z. 19, 1963 r., s. 96, zł 6,40
Chemia z. 20, 1963 r., s. 148, zł 9,10
Chemia z. 21, 1964 r., s. 72, zł 3,65

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej
P 3345/64

Cena zł 5,50