

Materiały Ceramiczne

Krzemiany

1

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Literatura i materiały:
<https://www.mindat.org/>
<http://webmineral.com/>

2

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

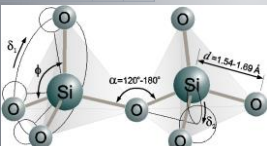
Krzem

Si


1s ²	2s ²	2p ²	2p ²	2p ²	3s ²	3p _x	3p _y	3p _z
↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑	↑

O

1s ²	2s ²	2p _x	2p _y	2p _z
↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑



Si-Si = 222 kJ/mol
 C-C = 334 kJ/mol
 Si-C = 369 kJ/mol
 Si-O = 536 kJ/mol



3

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

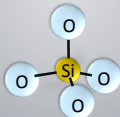
Węgiel	Krzem
mostki -C-C-C-C-	mostki -Si-O-Si-O-Si-
nietrwale łańcuchy -C-O-C-O-C-	nietrwale łańcuchy -Si-Si-Si-
trwale pierścienie węglowe (6-krotne)	trwale pierścienie tlenokrzemowe (6-krotne)
pojedyncze wiązania kowalencyjne typu s	pojedyncze wiązania kowalencyjno-jonowe
trwale wiązania C-H	nietrwale wiązania Si-H (hydroлиза)
liczne połączenia zróżnicowane strukturalnie i chemicznie oparte o proste, rozgałęzione lub pierścieniowe sekwencje -C-C- lub -Si-O-Si-O-	
skłonność do tworzenia tetraedrów	
naturalne występowanie dużej liczby związków	

4

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Czym są krzemiany?

Krzemiany to krystaliczne lub amorficzne związki, w strukturach których występują tetraedry SiO_4 , tetraedry poprzez wspólne naroże mogą się łączyć, tworząc złożone aniony krzemotlenowe.



$[\text{SiO}_4]^{4-}$ (koordynacja tetraedryczna)

[M. Handke Krystalochemia Krzemianów, Uczelniane Wydawnictwo naukowo-dydaktyczne, Kraków 2005]

5

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Występowanie minerałów w skorupie ziemskiej

Minerały	Udział %
Plagioklasy (skalenie sodowo-potasowe)	39
Skalenie alkaliczne	12
Kwarc	12
Pirokseny	11
Amfibole	5
Miki	5
Ilaste	5
Inne krzemiany	3
Inne	8

6

Krzemianowe materiały ceramiczne:**Ceramika właściwa**

porcelana, fajans, ceramika sanitarna, ceramiczne materiały budowlane

Materiały wiążące

Szkło i emalie

7

7

Sposoby zapisywania wzorów krzemianów

Wzór tlenkowy – pokazuje skład jakościowy i ilościowy:
 $2\text{CaO} \cdot \text{MgO} \cdot 2\text{SiO}_2$

Wzór koordynacyjny – oprócz składu ilościowego i jakościowego podaje informacje o połączeniu pierwiastków w grupy:
 $\text{Ca}_2\text{Mg}[\text{Si}_2\text{O}_7] [^\circ(\text{Si,T})_2\text{O}_7(\text{OH})_2]_m^n$

Wzór strukturalny – określa sposób łączenia się pierwiastków:
konieczność umiejętności graficznych

Wzór sumaryczny – podaje ilość i rodzaj atomów wchodzących w skład danego połączenia:



8

8

Systematyka krzemianów wg Liebau'a

Systematyka anionów krzemotlenowych oparta jest na czterech parametrach:

- D** – wymiar anionu
- M** – wielokrotność
- s** - rzędowość
- P** – powtarzalność

9

9

Systematyka krzemianów – parametr D

Parametr D jest **wymiarem** anionu i może przyjmować wartości 0, 1, 2 i 3

D = 0 Dla anionów zbudowanych z izolowanych tetraedrów krzemotlenowych lub anionów zbudowanych z policzalnej liczby tetraedrów (kilka do kilkunastu).

D = 1 Dla anionów zbudowanych z niepoliczalnej liczby tetraedrów w jednym wymiarze.

D = 2 Dla anionów zbudowanych z niepoliczalnej liczby tetraedrów w dwóch wymiarach.

D = 3 Dla szkieletowych struktur w których we wszystkich trzech kierunkach przestrzeni liczba tetraedrów jest niepoliczalna.

10

10

Systematyka krzemianów – parametr M

Parametr M jest **wielokrotnością** (przy tej samej wartości D) i określa liczbę elementów o takim samym wymiarze.

D = 0 – M jest liczbą tetraedrów,

D = 1 – M jest liczbą łańcuchów,

D = 2 – M jest liczbą warstw.

11

11

Systematyka krzemianów – parametr s

Parametr **s** jest **rzędowością** (przy tej samej wartości M) i wskazuje z iloma sąsiednimi tetraedrami jest on połączony, może przyjmować wartości 0, 1, 2, 3 lub 4.

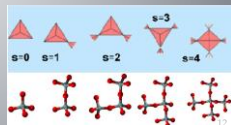
s = 0 – brak mostków tlenowych (izolowany tetraedr),

s = 1 – jeden mostkowy tlen,

s = 2 – dwa mostkowe tleny,

s = 3 – trzy mostkowe tleny,

s = 4 – cztery mostkowe tleny.



12

12

Systematyka krzemianów – parametr P

Parametr **P** jest **powtarzalnością** (periodycznością) i określa liczbę tetraedrów tworzących powtarzające się sekwencje tetraedrów o takiej samej orientacji przestrzennej (motyw struktury anionu). Periodyczność jest stosowana dla anionów polimerycznych ($D = 1, 2$ lub 3). Określa również krotność pierścieni.

13

13

Podział krzemianów

Podstawą podziału krzemianów na cztery podstawowe grupy jest parametr **D**

1. $D = 0$ - mono- i oligokrzemiany,
2. $D = 1$ - krzemiany łańcuchowe (inokrzemiany),
3. $D = 2$ - krzemiany warstwowe (fyllokrzemiany),
4. $D = 3$ - krzemiany szkieletowe (tektokrzemiany).

14

14

Mono- i oligokrzemiany – aniony niepolimeryczne

Kryterium podziału jest **wielokrotności** (parametr M), który oznacza liczbę tetraedrów w anionie.

$M = 1$ monokrzemiany, w strukturach występują izolowane tetraedry krzemotlenowe;

$M > 1$ oligokrzemiany, aniony zbudowane są z kilku do kilkunastu tetraedrów.

15

15

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Mono- i oligokrzmiany – aniony niepolimeryczne


Podgrupy	Wzór anionu	M, s	Si : O
monokrzmiany	[SiO ₄] ⁴⁻	M = 1, s = 0	1:4
oligokrzmiany - dikrzmiany, - trikrzmiany, - tetrakrzmiany	[Si ₂ O ₇] ⁶⁻	M = 2, s = 1	1:3,5
	[Si ₃ O ₁₀] ⁸⁻	M = 3, s = 1, 2	1:3,33
	[Si ₄ O ₁₃] ¹⁰⁻	M = 4, s = 1, 2	1:3,25
	[Si ₄ O ₁₃] ¹⁰⁻	M = 4, s = 1, 2, 3	1:3,25
proste rozgałęzione, - pentakrzmiany, ...	[Si ₅ O ₁₆] ¹²⁻	M = 5, s = 1, 2	1:3,20

cyklokrzmiany - monocyklotrikrzmiany, - dicyklotrikrzmiany, - monocyklotetrakrzmiany, - dicyklotetrakrzmiany, - monocykloheksakrzmiany, ...	[Si ₃ O ₉] ⁶⁻	M = 1, s = 2	1:3
	[Si ₆ O ₁₅] ⁶⁻	M = 2, s = 3	1:2,5
	[Si ₄ O ₁₂] ⁸⁻	M = 1, s = 2	1:3
	[Si ₆ O ₂₀] ⁸⁻	M = 2, s = 3	1:2,5
	[Si ₆ O ₁₈] ¹²⁻	...	1:3


16

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Mono- i oligokrzmiany – aniony niepolimeryczne



monokrzmiany
D = 0, M = 1, s = 0;




dikrzmiany (pirokrzmiany)
D = 0, M = 2, s = 1

17


17

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Mono- i oligokrzmiany – aniony niepolimeryczne



trikrzmiany
D = 0, M = 3, s = 1 i 2;



trikrzmiany
D = 0, M = 3, s = 2;

18

18

Monokrzemiany

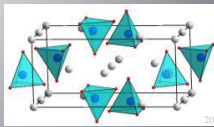
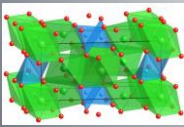
- proste monokrzemiany jednokationowe ($Me_4[SiO_4]$, $Me_2[SiO_4]$, $Me_3[SiO_4]$, $Me[SiO_4]$, ...),
- monokrzemiany wielokationowe ($Me_1, Me_2[SiO_4]$, ...),
- oksymonokrzemiany ($Me^{2+}_3[SiO_4]O...$),
- hydromonokrzemiany (monokrzemiany uwodnione).

19

19

Monokrzemiany – przykłady

- **oliwiny** – monokrzemiany jednokationowe, forsteryt ($Mg_2[SiO_4]$), fajalit ($Fe_2[SiO_4]$), lub wielokationowe, roztwory stałe z dodatkiem niklu, manganu, rzadziej wapnia i in., forsteryt jest materiałem ogniotrwałym, produkcja szkła,

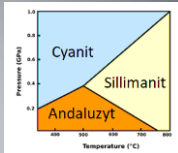


20

20

Oksymonokrzemiany - przykłady

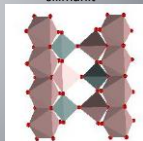
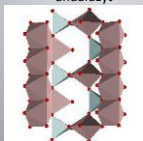
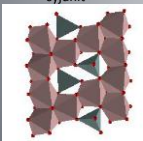
- $[6]Al[6]Al[SiO_4]O$ - cyjanit (dysten),
- $[6]Al[5]Al[SiO_4]O$ - andaluzyt,
- $[6]Al[4]Al[SiO_4]O$ - sillimanit,
- $[6]Al[4]Al[Si_{1-x}Al_xO_4]O_{1-x}$ - mulit, gdzie $0,2 < x < 0,8$.



cyjanit

andaluzyt

sillimanit



21

21

Monokrzemiany uwodnione

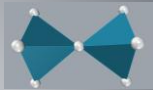
- grupy OH⁻ połączone z krzemem (stanowiące część anionu krzemotlenowego),
- grupy OH⁻ połączone z kationem metali (poza anionem krzemotlenowym),
- cząsteczki wody stanowiące węzły struktury,
- jony hydroniowe H₃O⁺ pełniące rolę równoważną kationom metali w strukturze.



22

Dikrzemiany

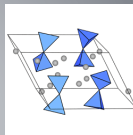
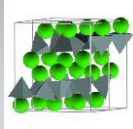
- dikrzemiany jednokationowe,
- dikrzemiany wielokationowe,
- hydroksydikrzemiany.



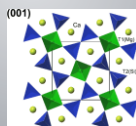
23

Dikrzemiany - przykłady

Ca₃[Si₂O₇] – rankinit,



Ca₂Mg[Si₂O₇] – akermanit,
CaNaMg[Si₂O₇] – melliit,
Ca₂Al[SiAlO₇] – gelenit



24

24

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Oligokrzemiany cykliczne – kształty anionów

25

25

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Oligokrzemiany cykliczne – konformacje anionów pierścienie czteroczłonowe

	D_{4h}	– Baotite – Ashbartonite – silosane D4 (very close)		C_{2v}	– Phosinate
	C_{2h}	– synthetic		C_1	– Kainosite – Kuzmenkoite – Gjerdingenite – Tugtupite – Labunsovite
	C_{2h}	– Papagoite		C_1	– Joaquinite

26

26

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Oligokrzemiany cykliczne – konformacje anionów pierścienie sześcioczłonowe

	D_{3h}	– Beryl – Bazzite		C_{2v}	– Dravite
	C_{3v}	– Tourmaline – Rosmanite – Uvite – Buergerite – and others		D_3	– silosan D6
	D_{3d}	– Lemnertite – Zinnwaldite – Combeite – Imantite – and others		C_{2h}	– Petrasite
	S_6	– Dioptase		C_1	– Odinosite

Turmalin
www.mindat.org

27

27

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Oligokrzemiany cykliczne – przykłady

$Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ – beryl

www.mindat.org

www.jewelrysthoppingguide.com

28

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Krzemiany łańcuchowe (inokrzemiany) – D = 1

- Aniony są utworzone przez niepoliczalną liczbę (w jednym wymiarze) tetraedrów połączonych wspólnymi tlenami,
- Parametr M oznacza liczbę łańcuchów.
- Podział inokrzemianów:
 - monoinokrzemiany o prostych, pojedynczych łańcuchach (M=1, s=2),
 - monoinokrzemiany o rozgałęzionych, pojedynczych łańcuchach (M=1, s≥1),
 - diinokrzemiany o prostych łańcuchach podwójnych (M=2, s≥2),
 - diinokrzemiany o rozgałęzionych łańcuchach podwójnych (M=2, s≥1),
 - oligoinokrzemiany o łańcuchach wielokrotnych (M>2, s≥2).

29

29

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Monokrzemiany łańcuchowe – D = 1, M = 1, s = 2

pojedyncze łańcuchy

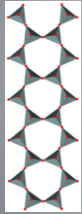
łańcuch dwuprzemienny P = 2 łańcuch trójprzemienny P = 3 łańcuch czteroprzemienny P = 4

30

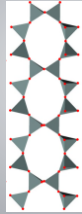
30

Dikrzemiany łańcuchowe – D = 1, M = 2

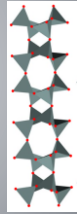
podwójne łańcuchy, krzemiany wstęgowe



P = 2, s = 2, 3 i 3



P = 3, s = 2, 3 i 3



P = 4, s 3

31

31

Monoinkrzemiany

Monoinkrzemiany D = 1 M = 1	Wzór anionu	Parametr P, s	Si : O
Proste dwuprzemienne	$[\text{Si}_2\text{O}_6]_{\infty}^{4-}$	P = 2, s=2	1:3
Proste trójprzemienne	$[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}^{6-}$	P = 3, s=2	1:3
Proste czteroprzemienne	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_{\infty}^{8-}$	P = 4, s=2	1:3
⋮	⋮	⋮	⋮
Proste „P” przemienne	$[\text{P}_n\text{Si}_n\text{O}_{3n}]_{\infty}^{2n-}$	P < 12, s=2	1:3
Rozgałęzione dwuprzemienne		P = 2	
otwarte s1/s3 = 1:1	$[\text{Si}_2\text{O}_7]_{\infty}^{4-}$	s=1 i s=3	1:3
otwarte s1/s2/s3 = 1:1:1	$[\text{Si}_3\text{O}_9]_{\infty}^{6-}$	s=1, s=2, s=3	1:3
Rozgałęzione trójprzemienne		P = 3	
otwarte s1/s2/s3 = 1:2:1	$[\text{Si}_4\text{O}_{12}]_{\infty}^{8-}$	s=1, s=2, s=3	1:3
Zamknięte s2/s3 = 1 : 1	$[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_{\infty}^{6-}$	s=2, s=3	1:2,75

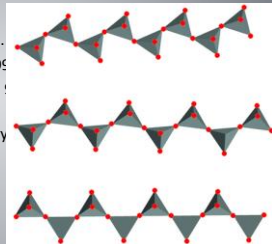
32

32

Monoinkrzemiany - przykłady



- (klino)enstatyt (P21/c) - trwałe do temp.
- ortoenstatyt (Pbca) - trwałe od 570 do 950°C
- protoenstatyt (Pbcn) trwałe powyżej 950°C
- temp. Topienia inkogruentnego 1550°C,
- MgSiO_3 syntetyczny (Cmma) metatwały w zakresie temperatur,



33

33

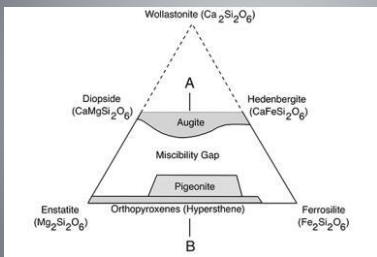
Monoinokrzemiany - przykłady

Pirokseny P=2

Wzór ogólny	Przykłady znanych związków
$Me^+_4 [Si_2O_6]$	$Li_4 [Si_2O_6]$, $Na_4 [Si_2O_6]$, $Ag_4 [Si_2O_6]$
$Me^{2+}_2 [Si_2O_6]$	$Mg_2 [Si_2O_6]$, $Sr_2 [Si_2O_6]$, $Ba_2 [Si_2O_6]$, $Mg_2 [Si_2O_6]$, $Fe_2 [Si_2O_6]$, $Mn_2 [Si_2O_6]$, $Zn_2 [Si_2O_6]$
$Me^+_2 Me^{2+} [Si_2O_6]$	$Na_2 Zn [Si_2O_6]$, $Na_2 Ba [Si_2O_6]$
$Me^{2+} Me^{2+} [Si_2O_6]$	$MgFe [Si_2O_6]$, $MgMn [Si_2O_6]$, $MgCa [Si_2O_6]$, $CaFe [Si_2O_6]$, $CaMn [Si_2O_6]$, $CaCo [Si_2O_6]$, $CaNi [Si_2O_6]$
$Me^+ Me^{3+} [Si_2O_6]$	$LiAl [Si_2O_6]$, $LiFe [Si_2O_6]$, $LiSc [Si_2O_6]$, $NaAl [Si_2O_6]$, $NaFe [Si_2O_6]$, $NaCr [Si_2O_6]$, $NaSc [Si_2O_6]$

34

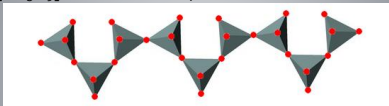
Monoinokrzemiany - przykłady



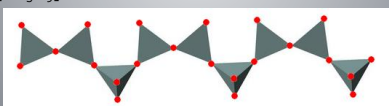
35

Monoinokrzemiany przemienne (P = 3) - przykłady

$Ca_3 [^3Si_3O_9]$ - wolastonit 1T,



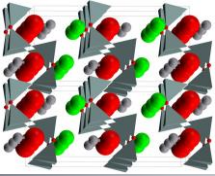
$Ca_3 [^3Si_3O_9]$ - wolastonit 2M



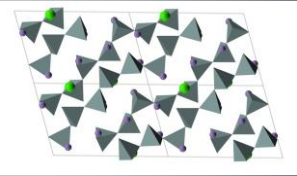
36

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Monoinokrzemiany o P > 3 - przykłady



$Sr_2 V_2 [{}^4Si_4O_{12}] O_2$
haradait P = 4



$(Mn,Ca)_5 [{}^5Si_5O_{15}]$
rhodonit P = 5

37

37

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Diinokrzemiany proste P = 2 – amfibole

$A_{0-1} X_2 Y_5 [Si_4O_{11}](OH)_2$

Gdzie:

A = kationy Na^+ lub K^+ w koordynacji 10 – 12,
 X = Ca, Na, Mg, Fe^{2+} , Mn w koordynacji 6 – 8,
 Y = Mg, Fe^{2+} , Mn, Al, Cr, Fe^{3+} , Ti w koordynacji 6

Amfibole dzielimy na:

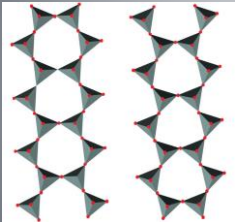
- rombowe magnezowo-żelazowe (ortoamfibole),
- jednoskośne diinokrzemiany magnezowo-żelazowe (klimoamfibole),
- jednoskośne diinokrzemiany wapnia,
- jednoskośne diinokrzemiany metali alkalicznych.

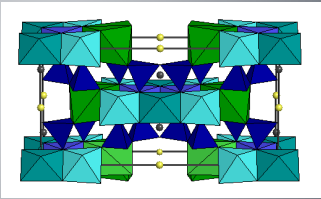
38

38

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Diinokrzemiany proste P = 2 – amfibole





$A_{0-1} X_2 Y_5 [Si_4O_{11}](OH)_2$

39

39

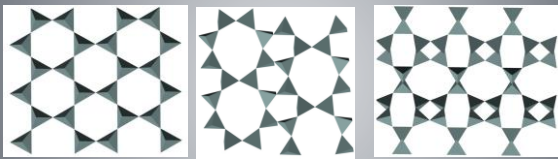
Krzemiany warstwowe (fyllokrzemiany) – D = 2, s = 3

- Aniony są utworzone przez połączenie wspólnymi narożami nieskończonej liczby łańcuchów,
- Parametr M oznacza liczbę warstw.
- Podział fyllokrzemianów:
 - Monofyllokrzemiany (o różnej krotności),
 - warstwy o pierścieniach 6 członowe
 - krzemiany pakietowe.

40

40

Fyllokrzemiany



P = 2 [6]

P = 3 [5, 8]

P = 4 [4, 6]

liczba tetraedrów w pierścieniu

41

41

Fyllokrzemiany

Fyllokrzemiany	Wzór anionu	Parametry	Si : O
Monofyllokrzemiany		M=1, s=3	
-proste dwuprzemienne	[² Si ₆ O ₃] _n ²⁻	[6]	1 : 2.5
-proste trójprzemienne	[² Si ₆ O ₁₃] _n ⁶⁻	[4,6,8]	"
-czteroprzemienne	[⁴ Si ₆ O ₁₀] _n ⁴⁻	[4,8]	"
-sześcioprzemienne	[⁶ Si ₆ O ₁₃] _n ⁶⁻	[4,6,12]	"
:	:	:	:
-P – przemienne	[^P Si ₆ O _{2,3P}] _n ^{P-}	[4,6,8,12]	1 : 2.5
Difyllokrzemiany		M=2, s=3, s=4	
-dwuprzem. s3/s4=1:1	[² Si ₆ O ₃] _n ²⁻	[4,6]	1 : 2.25
-dwuprzem. s4	[² Si ₆ O ₄] _n ⁰	[4,]	1 : 2
-czteroprzem. s4	[⁴ Si ₆ O ₁₃] _n ⁴⁻	[4,6]	1 : 2.25
-czteroprzem. s3/s4= 1:1	[⁴ Si ₆ O ₃] _n ⁰	[4,6]	1 : 2
:	:	:	:
- „P”- przem. s3/s4 = 1:1	[^P Si ₆ O _{2,3P}] _n ^{P-}	[4,6,8,12]	1 : 2.25
- „P”- przem. s3	[^P Si ₆ O _{2P}] _n ⁰	[4,6,8,12]	1 : 2

42

42

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Fyllokrzemiany

$P = 2 [6]$ $P = 3 [5, 8]$ $P = 4 [4, 6, 8]$
 $P = 3 [4, 6, 8]$ $P = 4 [4, 8]$ $P = 5 [4, 5, 12]$

43

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Fyllokrzemiany – przykład

$Al_4 [^2Si_4O_{10}](OH)_8$ – kaolinit

● Aluminium ● Silikon ● Wodorki ● Tleny

44

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Krzemiany szkieletowe (tektokrzemiany) – $D = 3, s = 4$

Powstają przez połączenie łańcuchów w dwóch kierunkach prostopadłych lub przez połączenie warstw. Wszystkie tetraedry są czwartorzędowe, $s = 4$. Parametr M traci sens. Do systematyki krzemianów szkieletowych najdogodniej jest posługiwać się członowością pierścieni.

Tektokrzemiany powstałe z:

1. łańcuchów dwuprzemiennych ($P=2$) – wyłącznie pierścienie sześcioczłonowe [6];
2. łańcuchów trójprzemianych ($P=3$) – pierścienie cztero- sześcio- i ośmioczłonowe [4, 6, 8];
3. łańcuchów czteroprzemianych ($P=4$) – pierścienie cztero- i ośmioczłonowe [4, 8];

45

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Tektokrzemiany

Tektokrzemiany	Wzór koordynacyjny	Parametr P Rodzaj pierścieni	Si : O
Krzemionka – SiO ₂ - trydymit, krystobalit - kwarc, keatyt - koezyt	[² Si ₂ O ₄] ⁰	P = 2, [6]	1 : 2
	[³ Si ₂ O ₄] ⁰	P = 3, [6, 8]	1 : 2
	[⁴ Si ₂ O ₄] ⁰	P = 4, [4, 8]	1 : 2
Tektoglinokrzemiany - skalenie - zeolity - skaleniowce	[⁴ (AlSi ₃)O ₈] ⁻	P = 4, [4, 8]	1 : 2
	[³ (AlSi ₃)O ₈] ⁻	P = 3, [4, 6, 8]	1 : 2
	[² AlSiO ₄] ⁻	P = 2, [6]	1 : 2
	[Al _x Si _{4-2x} O _{2(2x+y)}] ^{-x} X ≤ Y	P ≤ 6, [4, 6, 8, 12]	1 : 2

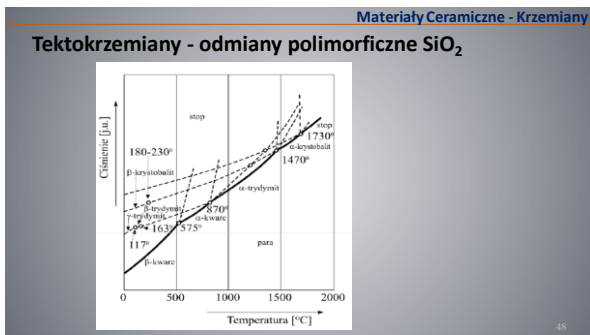
46

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Tektokrzemiany - odmiany polimorficzne SiO₂

1. Naturalnie występujące formy SiO₂
 - kwarc,
 - trydymit,
 - krystobalit.
2. Wysokociśnieniowe formy SiO₂,
 - keatyt,
 - koezyt,
 - stiszowit.

47



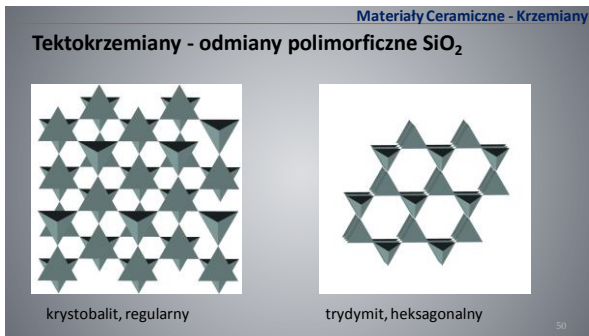
48

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

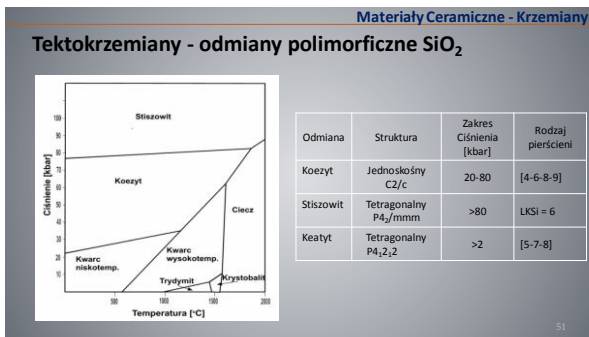
Tektokrzemiany - odmiany polimorficzne SiO₂

Odmiana	Struktura	Z _{SiO₂}	Rodzaj pierścienia
Kryształit - wysokotemperaturowy - niskotemperaturowy	regularny Fd3m lub I42d	8	[6]
	tetragonalny P4 ₂ ,2	4	[6]
Trydymit - wysokotemperaturowy - średniotemperaturowy - niskotemperaturowe	heksagonalny P6 ₃ /mmc	4	[6]
	rombowy Cc2m	8	[6]
	rombowy C22 ₂	8	[6]
	rombowy P2 ₂ ,2 ₁	24	[6]
	jednoskośny C2 ₁	8	[6]
Kwarc - wysokotemperaturowy - niskotemperaturowy	heksagonalny P6 ₃ 22	3	[6, 8]
	trygonalny P3 ₂ 21	3	[6, 8]
	Moganit - wysokotemperaturowy - niskotemperaturowy	rombowy Imab jednoskośny I2/a	12

49



50



51

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Tektokrzemiany -- struktury SiO₂-podobne

Kwarcopodobne

- Li[AlSiO₄] – α - eukryptyt
- Li[AlSi₂O₆] – α - spodumen
- Mg[Al₂Si₂O₆] – syntetyczny

Trydymitopodobne


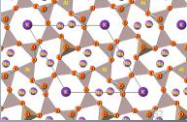
- K [AlSiO₄] – kalsytit,
- **KNa₃ [(SiAlO₄)₃] – nefelin**
- Na [AlSiO₄] – syntetyczny

Kryształitopodobne

- Na [AlSiO₄] – karnegit

Keatyt

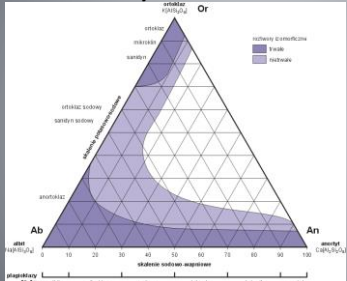
- Li[AlSi₂O₆] – β-spodumen

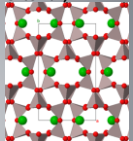
52

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

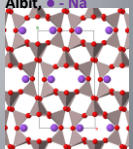
Tektokrzemiany - skalenie



Ortoklaz, K



Albit, Na



53

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Tektokrzemiany - skalenioence

Właściwości chemiczne skalenioenców zbliżone do skalenia ale względem nich zawierające więcej glinu w pozycjach tetraedrycznych. Zbudowane są z pierścieni 4- i 6-członowych, pomiędzy którymi tworzą się wolne przestrzenie w których lokują się kationy sodu lub potasu. Ich struktura jest wyraźnie luźniejsza od struktury skalenia, co objawia się ich znacznie mniejszym od skalenia ciężarem właściwym.

K[AlSi₂O₆] – leucyt, Na[AlSi₂O₆]·H₂O – analcym

(Na,Ca)₈[(AlSiO₄)₆](Cl₂,SO₄,CO₃) – sodalit

(Na,Ca)₈[(AlSi₂O₆)₃](Cl₂,SO₄,CO₃) – skapolit



54

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Tektokrzemiany - zeolity

The diagram illustrates the structural evolution of zeolites from the SOD (Sodalite) framework. It shows the following structures and their pore sizes:

- Faujasite X and Y:** Pore sizes of 0.74 nm and 1.3 nm.
- ZSM-12:** Pore size of 0.57 nm.
- ZSM-5:** Pore sizes of 0.56 nm and 0.53 nm.
- Silicalite-1:** Pore sizes of 0.55 nm and 0.51 nm.
- Theta-1 and ZSM-22:** Pore sizes of 0.45 nm and 0.55 nm.

SEM image parameters: PROBE 6, WD = 13.0 mm, 10000.0 x, ACC = 2.0 kV.

55

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Krzemiany amorficzne

Morfologiczna – szkło powstając z fazy ciekłej nie przybiera własnej postaci.

Fenomenologiczna – szkło wykazuje izotropię wszystkich właściwości.

Genetyczna (Maxwella) – szkłem jest każda substancja która w wyniku chłodzenia przeszła w sposób ciągły od stanu ruchliwej cieczy do stanu stałego przekraczając w pewnej temp. (temp. witrifikacji) lepkość 10^{13} puaza.

Strukturalna – szkła charakteryzują się brakiem uporządkowania dalekiego zasięgu.

Termodynamiczna – szkło znajduje się w stanie braku równowagi konfiguracyjnej.

56

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Krzemiany amorficzne – zmiany energetyczne

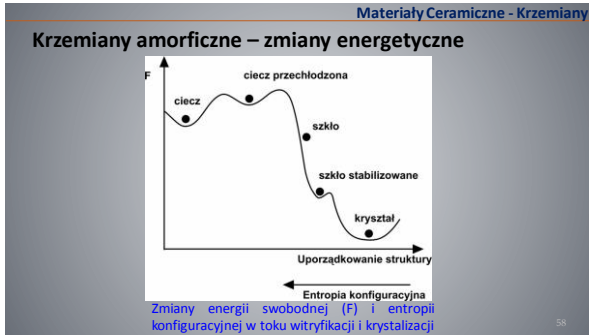
Tf – temperatura krystalizacji,
Tg – temperatura witrifikacji

The graph shows the enthalpy (H,S) versus temperature (T) for a material that can form either a crystal or a supercooled liquid. Key points include:

- Tf:** Temperature of crystallization.
- Tg:** Glass transition temperature, where the supercooled liquid undergoes a change in heat capacity.
- Tr:** Temperature of crystallization from the supercooled liquid to the crystal.
- A (punkt krzepnięcia):** Point of crystallization from the supercooled liquid.
- A' (punkt topnienia):** Point of melting of the crystal.
- ΔH, ΔS:** Enthalpy and entropy changes associated with the phase transitions.

Zależność energii swobodnej układu od temperatury przechłodzenia

57



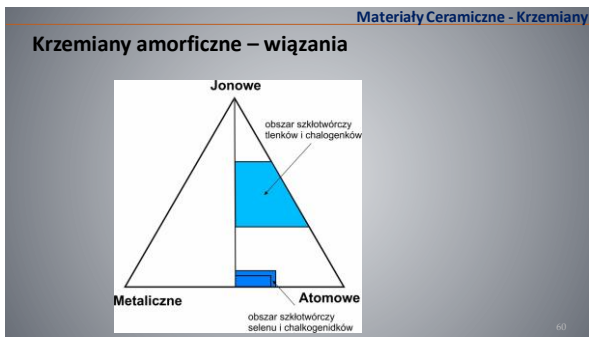
58

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Krzemiany amorficzne – szybkość chłodzenia

Substancja	Krytyczna szybkość chłodzenia [$^{\circ}\text{C/s}$]	Maksymalna grubość warstwy [cm]
SiO_2	2×10^{-4}	400
GeO_2	7×10^{-2}	7
Salol ($\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$)	50	7×10^{-2}
H_2O	10^7	10^{-4}
Ag	10^{10}	10^{-5} (100Å)

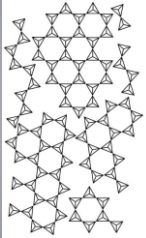
59



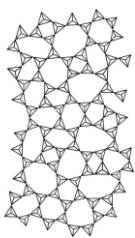
60

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Krzemiany amorficzne – budowa wewnętrzna



krystalitowa (Lebedieva)



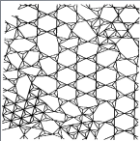
ciągłej sieci (Zachariasena)

61

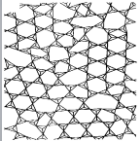
61

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

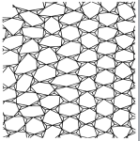
Krzemiany amorficzne – budowa wewnętrzna



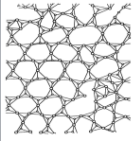
Submikro-heterogeniczna



Domenowa



Nieuporządkowane pierścienie 6-członowe



Pelen nieporządek

62

62

Materiały Ceramiczne - Krzemiany

Dziękuję za uwagę

63
