

ТЕОРЕТИЧНІ ПЕРЕДУМОВИ СТВОРЕННЯ РАДІОПРОЗОРИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ $BAO - SRO - Al_2O_3 - SiO_2$

Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Чефранов Є. В., Волощук В. В.

ВСТУП

Створення нових радіопрозорих матеріалів, що здатні пропускати електромагнітні хвилі радіочастотного діапазону, значною мірою визначає науково-технічний прогрес у радіоелектроніці, аерокосмічній і електронній техніці. У світовій практиці створенням радіопрозорих матеріалів займаються вчені з США, Франції, Китаю, Південної Кореї, Японії, Чехії, Росії та Білорусі та ін.

Нині як радіопрозорі матеріали використовують різні органічні (пластмаси, текстоліти та ін.) і неорганічні матеріали (кераміка, скло та склокераміка). Основними недоліками органічних радіопрозорих матеріалів (РПМ) є низька стійкість до високих температур (не більше 400 °С) і значне погіршення їхніх електродинамічних характеристик зі зростанням температури. Натомість неорганічні РПМ характеризуються високою однорідністю структури, термостійкістю і стабільністю електродинамічних параметрів у широкому діапазоні радіочастот.

Сучасні РПМ відповідають вимогам виробників за електродинамічними характеристиками, але за комплексом експлуатаційних властивостей, які мають забезпечити тривалу ефективну експлуатацію виробів, не задовольняють виробників аерокосмічної та військової ракетної техніки. Унікальними в цьому сенсі є керамічні РПМ, оскільки вони поєднують усі необхідні властивості (фізико-механічні, теплофізичні, електрофізичні), відрізняються високими робочими температурами (до 2000°С) та мають пролонгований термін служби. Втім, сучасні керамічні РПМ (кварцові, високоглиноземисті, нітрид-силіциєві тощо) мають низку недоліків, пов'язаних зі складною багатовіступною високотемпературною технологією. Перспективним напрямом отримання керамічних РПМ є використання кераміки на основі

цельзіану та славсоніту. Матеріали, що містять переважну кількість цих фаз, характеризуються комплексом заданих функціональних і експлуатаційних властивостей та можуть бути використані в процесі виготовлення захисних елементів радіотехнічних систем літальних апаратів та установок наземного керування.

Вищевикладене свідчить про те, що дослідження, спрямовані на встановлення фізико-хімічних закономірностей формування структури та фазового складу керамічних РПМ із заданими діелектричними характеристиками, стабільними в широкому діапазоні робочих температур і частот, а також комплексом заданих експлуатаційних властивостей, що забезпечують тривалий термін ефективної експлуатації виробів із них, є актуальною науково-практичною задачею сучасного матеріалознавства та визначають напрям дисертаційних досліджень.

1. Теоретичні основи створення радіопрозорих керамічних матеріалів

Відомо, що електротехнічна кераміка являє собою матеріал, що отримують із формованої маси заданого хімічного складу. Усі види кераміки (електротехнічна не виняток) – це матеріал багатофазний, він складається з кристалічної, аморфної та газової фаз. Відповідно, властивості кераміки залежать від хімічного та фазового складів, макро- та мікроструктури та від технологічних прийомів виготовлення. У випадку щільноспеченої кераміки головною фазою є кристалічна фаза, властивості якої і зумовлюватимуть властивості матеріалу.

У таблиці 1 представлені відомості щодо властивостей кристалічних фаз, що найчастіше використовуються як основа для електротехнічної кераміки з низьким значенням діелектричних властивостей. З таблиці 1 випливає, що всі вибрані кристалічні фази мають низьке значення діелектричної проникності $\epsilon = 4 - 9$, високі значення температури плавлення, крім евкрептіта і петаліта, для яких вона становить 848 °С і 680 °С відповідно.

Що стосується значень ТКЛР, від його значення залежать показники термостійкості кераміки, такі кристалічні фази, як муліт, ганіт і анортит, мають підвищені значення, що своєю чергою може привести до швидкого руйнування керамічного матеріалу при високих температурах експлуатації.

Таблиця 1

Характеристика сполук, що становлять основу кераміки зі спеціальними властивостями

Назва сполуки	Формула з'єднання	ТКЛР, $\alpha \cdot 10^6$ /град	Щільність, г/см ³	Температура плавлення, °С	Діелектрична проникність ϵ	Діелектричні втрати $\text{tg}\delta \cdot 10^{-4}$ *
Мудіт	$\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$	6,2	3,00–3,10	1810–1830	7,0	5,0–10,0
Вілеміт	Zn_2SiO_4	3,2	3,90–4,10	1512	5,5	-
Ганіт	ZnAl_2O_4	6,5	3,59–4,91	1950	7,5–8,0	4,0–6,0
Сподумен	$\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$	0,9	3,10–3,20	1432	8,5–9,0	150,0–200,0
Евкріптит	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	-8,6	2,67	848	8,5–9,0	150,0–200,0
Петаліт	$\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$	0,3	2,39–2,46	680	8,5–9,0	150,0–200,0
Кордієрит	$\text{Mg}_2\text{Al}_4\text{Si}_5\text{O}_{18}$	2,6	2,55–2,75	1365	4,0–7,0	-
Сапфірін	$\text{Mg}_4\text{Al}_{10}\text{Si}_2\text{O}_{23}$	8,2	3,40–3,50	1453	-	-
Анортит	$\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,1	2,72–2,75	1307	6,0–7,0	2,0–3,0
Геленіт	$\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	8,6	2,98	1385	-	-
Гросуляр	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{11}$	6,5	3,60	746	-	-
Славсоніт	$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,5	3,27	1765	6,0–7,0	11,0–50,0
Діопсид	$\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$	8,8	3,25–3,55	1320	-	-
Цельзіан	$\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	2,7	3,10–3,40	1740	6,5–7,0	1,0–2,0
Цинковий петаліт	$\text{ZnAl}_2\text{Si}_8\text{O}_{20}$	0,0	-	≈ 1305	-	-

* При частоті 1 МГц та 20 °С

Кераміка на основі славсоніту та цельзіану є перспективною внаслідок їх практично постійних значень діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат при високих температурах і високих частотах (35 ГГц) (див. рис. 1).

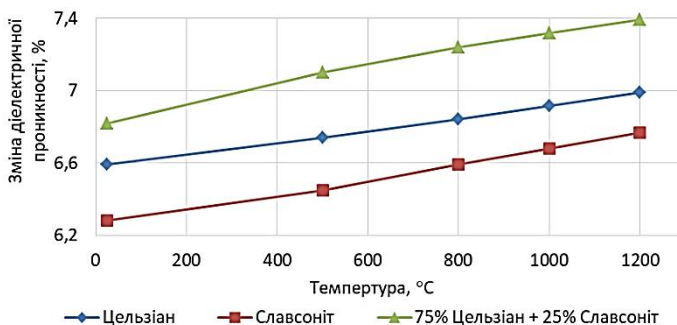


Рис. 1. Температурна залежність діелектричної проникності кераміки при частоті 35 ГГц

Отже, на основі огляду властивостей кристалічних фаз для подальшого дослідження можливості створення радіопрозорих керамічних матеріалів, були вибрані цельзіан та славсоніт.

2. Термодинамічне обґрунтування синтезу кристалічних фаз у системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Трикомпонентна система $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ досить детально вивчена завдяки роботам Н.О. Торопова, Ф.Я. Галахова, R.H. Thomas, H.C. Lin, W.R. Foster, C.E. Semler, E.M. Levin, H.F. McMurdie^{1,2,3,4,5,6,7}. Загальний вигляд діаграми стану системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ за даними⁸ представлений на рис. 2. Як видно з поданих даних, крім 13 бінарних сполук у системі, існують подвійних сполук і 3 потрійні сполуки: $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, $\text{Ba}_3\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{16}$, $\text{BaAl}_2\text{SiO}_{16}$ і два ряди твердих розчинів:

1) потрійний твердий розчин на ділянці $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2 - \text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$;

2) твердий розчин на основі сполуки $3\text{BaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ та $\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$.

¹ Торопов Н.А., Галахов Ф.Я., Бондарь И.А. К вопросу о строении системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *ДАН СССР*. 1953. Т. 89. № 1. С. 89–97.

² Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. Диаграмма состояния системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Изд-во АН СССР. Отдел химических наук, 1955. Т. 3. № 1. С. 189–203.

³ Thomas R.H. Phase diagram of the system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *J.Amer. Ceram. Soc.* 1950. Vol. 33. № 2. P. 36–42.

⁴ Foster W.R., Lin H.C. Studies in the system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: The Binary System Celsian-Silica. *Amer. Journ. Sci.* 1969. Vol. 267 A. P. 134–143.

⁵ Lin H. C., Foster W.R. Phase in system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Amer. Mineralogist*. 1969. Vol. 53. № 1–2. P. 134–139.

⁶ Lin H. C., Foster W.R. Studies in the system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: The Ternary System Sanbornite – Celsian – Silica. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1970. Vol. 53. № 11. P. 595–598.

⁷ Semler C.E., Foster W.R. Studies in the system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: The System Celsian – Silica – Alumina. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1970. Vol. 53. № 11. P. 134–143.

⁸ Levin E.M., McMurdie H.F. Phase Diagram for Ceramists. Westerville. OH: The Am. Ceram. Soc., 1988. Vol. III. 513 p.

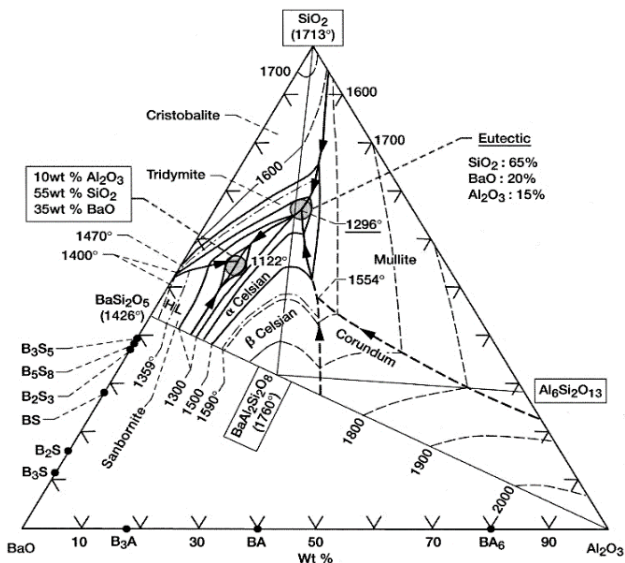


Рис. 2. Діаграма стану системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (за даними Е.М. Levin и McMurdie)⁹

Н.О. Тороповим встановлена область потрійних розчинів, утворених $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (цельзіаном), $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$, і $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ (санборнітом), яка розташована поблизу лінії $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ і $2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ та обмежується вмістом Al_2O_3 до 10 мас. %¹⁰. При більш високому вмісті Al_2O_3 існує поле первинної кристалізації цельзіану.

Важливою потрійною сполукою системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ є цельзіан, який має високу температуру плавлення 1740 °С, низьку діелектричну проникність і тангенс діелектричних втрат, а також порівняно невисокий ТКЛР (див. табл. 1).

У висококремнеземній області системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ є область існування цельзіану, який належить до групи польовошпатових мінералів. Синтез цельзіанової кераміки можливий на основі різних вихідних компонентів. При цьому керамічні матеріали

⁹ Levin E.M., McMurdie H.F. Phase Diagram for Ceramists. Westerville. OH: The Am. Ceram. Soc., 1988. Vol. III. 513 p.

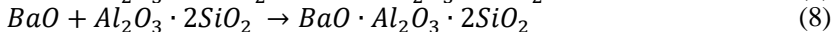
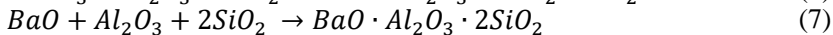
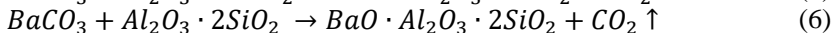
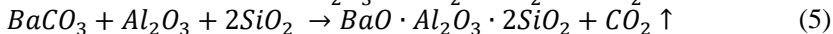
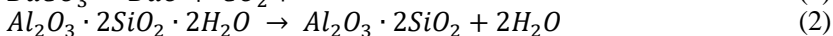
¹⁰ Торопов Н.А., Галахов Ф.Я., Бондарь И.А. К вопросу о строении системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. ДАН СССР. 1953. Т. 89. № 1. С. 89–97.

Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. Диаграмма состояния системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Изд-во АН СССР. Отдел химических наук, 1955. Т. 3. № 1. С. 189–203.

характеризуються певними властивостями залежно від кінцевого фазового складу та модифікаційної форми цельзіану.

Авторами¹¹ наводяться результати термодинамічних розрахунків вірогідності утворення цельзіану в разі використання різних сировинних композицій, що містять каолін, глинозем, кварцовий пісок, карбонат барію та сульфат барію. Встановлено, що синтез цельзіанової кераміки на основі сульфату барію в комбінації з технічним глиноземом та кварцовим піском не є доцільним, оскільки відповідна реакція характеризується додатними значеннями енергії Гіббсу. У разі використання комбінації сульфату барію та каолініту утворення цельзіану є вірогідним, проте абсолютні значення енергії Гіббсу відповідної реакції є значно меншими порівняно з такими для реакції утворення цельзіану в суміші карбонату барію та каолініту.

З метою встановлення порядку фазоутворення при випалі керамічних мас на основі модельних композицій здійснено термодинамічний розрахунок таких реакцій:

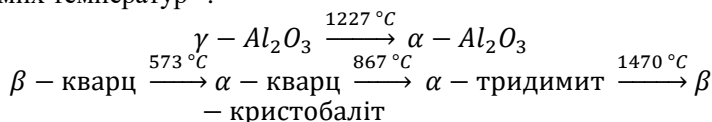


В основу здійсненого термодинамічного аналізу реакцій був покладений принцип розрахунку з урахуванням складу сировинної суміші¹², який полягає в тому, що для усіх реакцій у лівій частині рівняння знаходиться певна кількість вихідних речовин і результати розрахунків енергії Гіббсу можна зіставляти. У цьому випадку за вихідну кількість сировинних компонентів приймалась кількість його молей, що містяться у складі певної композиції. Тому розрахункове значення ΔG_T^0 реакцій утворення сполук належить до певної їх кількості, яка припустимо утворюється.

¹¹ Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В. Расчеты в технологии керамики. Москва : Стройиздат, 1984. 200 с.

¹² Бабушкин В.И., Матеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. Москва : Стройиздат, 1986. 408 с.

Розрахунок вірогідності утворення цельзіану здійснювався з урахуванням поліморфних перетворень глинозему і кремнезему за відомих температур¹⁰:



Для вищенаведених реакцій встановлені рівняння залежності енергії Гіббса від температури, за якими розраховані значення ΔG_T^0 в інтервалі температур від 573 до 1773 К. Вихідні дані для термодинамічних розрахунків представлені в табл. 2.

Результати проведених термодинамічних розрахунків представлені на рис. 3 як залежності енергії Гіббсу від температури. Нумерація кривих $\Delta G_T^0 = f(T)$ на рис. 3 відповідає номеру реакції. Отримані залежності характеризують вірогідність перебігу реакції в певному температурному інтервалі, в якому зберігаються від'ємні значення ΔG_T^0 .

Таблиця 2

Вихідні термодинамічні константи сполук¹³

Сполука	ΔH_{298}^0 кДж / моль	ΔG_{298}^0 кДж / моль	ΔS_{298}^0 Дж / моль · К	Коефіцієнти рівняння $C_p=f(T)$, Дж/моль · К			Інтервал температур, К
				a	b·10 ³	c·10 ⁻⁵	
γ-Al ₂ O ₃	-1652,68	-1541,39	52,51	68,49	46,44	-	-
α-Al ₂ O ₃	-1675,61	-1581,55	50,92	114,77	12,80	-35,44	298–1800
SiO ₂ (α -кварц)	-9011,04	-	-	14,41	1,94	-	848–2000
SiO ₂ (β-кварц)	-911,06	-856,67	41,84	46,94	34,31	-11,30	298–848
SiO ₂ (α-тридиміт)	-905,84	-851,6	43,51	57,07	11,05	-	390–2000
SiO ₂ (β-кристобаліт)	-903,53	-849,35	42,63	17,91	88,12	-	298–523
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂ ·2H ₂ O	-4117,05	-3796,56	202,92	240,45	147,70	-32,89	298–1000
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	-3378,41	-3173,40	124,18	229,49	36,82	-20,38	298–1700
BaCO ₃	-1218,79	-1138,88	112,13	86,90	48,95	-11,97	до 1079
BaAl ₂ Si ₂ O ₈	-4273,58	-4354,636	200,72	260,75	61,40	-	298–1863
BaO	-558,15	-528,44	70,29	55,30	4,35	-8,3	298–1270
CO ₂	-393,51	-394,38	213,94	44,14	9,04	-8,54	298–2500
H ₂ O (г)	-241,82	-228,59	188,71	30,54	10,29	-	298–2750

¹³ Балкевич В.Л. Техническая керамика : учебное пособие для ВУЗов. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Стройиздат, 1984. 256 с.

На рис. 3 представлені графічні залежності $\Delta G_T = f(T)$ для розглянутих реакцій фазоутворення в дослідних композиціях. Аналіз отриманих даних свідчить про те, що протікання реакції розкладання карбонату барію (1) стає вірогідним лише при температурі вище 1700K (1427 °C). Це узгоджується з результатами розрахунків ΔG_T^0 для реакції (4), оскільки додатні значення енергії Гіббса свідчать про можливість перебігу цієї реакції при температурі вище 1950 K (1677 °C), тобто лише після здійснення декарбонізації BaCO_3 .

У дослідному температурному інтервалі зберігається висока вірогідність протікання реакцій (2) і (3), які супроводжують руйнування гратки каолініту та подальше розкладання метакаолініту на оксиди алюмінію та силіцію. Продукти цих реакцій імовірно є складниками в процесі утворення цельзіану. Про це свідчать від'ємні значення енергії Гіббса для реакцій (5), (6), (7), (8), що підтверджує їх вірогідність.

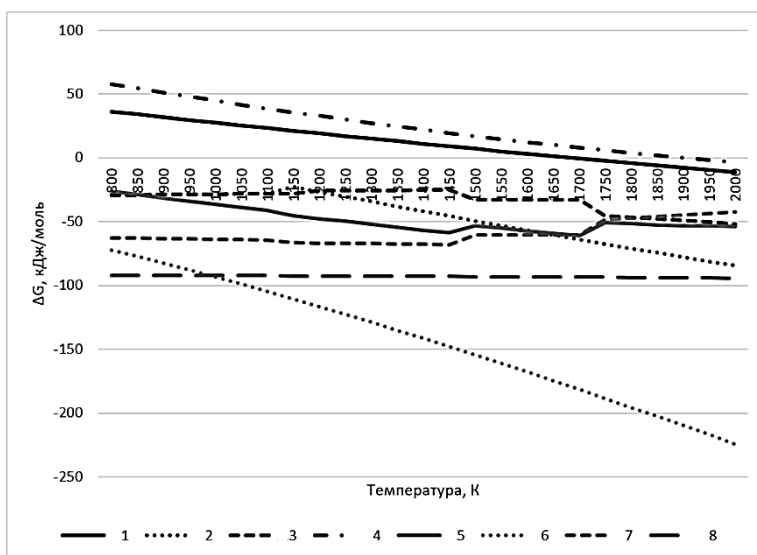


Рис. 3. Залежність $\Delta G_T = f(T)$ для розглянутих реакцій фазоутворення в системі $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Порівняння значень енергії Гіббсу реакцій (5), (6), (7), (8) за абсолютними значеннями дає змогу припустити, що найбільш вірогідним є утворення цельзіану через фазу метаколініту.

3. Термодинамічне обґрунтування синтезу кристалічних фаз у системі $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Робіт із вивчення утворення славсоніту дуже мало, і вони не дають повного уявлення про умови термодинамічної ймовірності процесу його утворення в умовах термообробки. Для прогнозування можливості утворення за твердофазових реакцій $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ був також використаний термодинамічний метод аналізу.

У довідковій літературі нами не виявлено значень вихідних термодинамічних констант (ентальпії, ентропії та коефіцієнтів рівняння теплоємності) для славсоніту. У зв'язку з цим нами були проведені розрахунки термодинамічних констант.

Розрахунок термодинамічних констант для потрібних сполук системи $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. У процесі розрахунку ентальпії ΔH_{298} використовувалася методика утворення подвійних та потрібних сполук, яка враховує середню грам-атомну ентальпію утворення сполук цієї потрібної системи, запропонованої В.В. Тараненкової¹⁴, в якій встановлено, що для однотипних сполук відношення суми грам-атомних ентальпій утворення сполук цього класу до суми атомів, що утворюють ці сполуки, є постійною величиною. Результати розрахунків наведені в таблиці 3.

Розрахунки стандартних ентропій проводилися за напівемпіричними формулами Істмена та Яцимирського, а також за формулами Вуда та Фрейзера¹⁵, згідно з якими ентропію можна оцінювати за сукупністю значень ентропій оксидів, що становлять мінерал, з урахуванням емпіричної поправки на різницю в об'ємах. Результати цих розрахунків наведені в таблиці 4.

Згідно з методом, розробленим Н.А. Ландієм¹⁶, було визначено рівняння залежності теплоємності від температури $C_p=f(T)$. Розрахунок проводився за схемою, згідно з якою:

¹⁴ Тараненкова В.В. Методика розрахунку стандартних ентальпій утворення складних кисневих неорганічних сполук. *XIII наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2011»*, Львів, 28–31 травня 2011 р. Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2011. С. 46.

¹⁵ Вуд Д., Фрейзер Л. Термодинамика для геологов. Москва : Мир, 1981. 180 с.

¹⁶ Ландія Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси : Издательство АН ГрузССР, 1962. 223 с.

– славсоніт ($\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) має поліморфне перетворення, та гексагональна форма утворюється в процесі кристалізації із «супер розплаву»¹⁷, тому розрахунок залежності рівняння теплоємності від температури проведений без урахування поліморфного перетворення. Славсоніт є складною кисневою сполукою, складається з твердих оксидів та плавиться конгруентно (без розпаду).

Таблиця 3

Результати розрахунків ентальпії

Сполука	Кількість атомів	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	
		Літературні дані ^{10,18}	Розрахункові дані
$\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$	13	4084,40	4196,01
$\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	11	3535,02	3550,47
SrAl_2O_4	7	2310,53	2259,39
SrAl_4O_7	12	3949,04	3873,24
SrSiO_3	5	1632,92	1644,45
Sr_2SiO_4	7	2303,26	2303,23
Sr_3SiO_5	9	2971,60	2960,01
$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	13	-	4235,79
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	12	-	3910,25
$\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$	63	-	20528,8

Таблиця 4

Результати розрахунків ентропії

Сполука	S_{298}° , Дж/моль/град					Температура плавлення / *розкладання, °С
	за Істменом	за Яцимирським	за Вудом	за Фрей-зером	середнє	
$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	201,97	172,91	218,48	204,61	199,50	1654
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	212,64	196,70	213,63	208,84	207,95	1704
$\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$	961,29	753,82	1078,2	984,95	944,56	1760*

¹⁷ Sung Y.-M., Kwak W.-C. Influence of various heating procedures on the sintered density of Sr-celsian glass-ceramic. *Journal of Materials Science Letters*. 2002. Vol. 21. № 11. P. 841–843.

¹⁸ Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н. Строение системы $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Cr}_2\text{O}_3$ в области субсолидуса. *Вісник Донбас. нац. академії будівництва та архітектури*. Вип. 2013-4 (102) «Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства». Макіївка : ДонНАБА, 2013. С. 102–108.

– стронцієвий геленіт ($\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$) не має поліморфних перетворень, є складною кисневою сполукою, складається з твердих оксидів та плавиться також конгруентно (без розпаду);

– сполука $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ також не має поліморфних перетворень, є складною кисневою сполукою, складається з твердих оксидів, але плавиться інконгруентно.

Результати розрахунку наведені в таблиці 5. Графічна інтерпретація залежності теплоємності трикомпонентних сполук від температури наведена на рисунку 4.

Таблиця 5

Результати розрахунку теплоємності

Сполука	Коефіцієнти рівняння теплоємності $C_p=f(T)$, Дж/моль/град			Інтервал температур, °С
	a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$	
$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	295,98	36,08	84,91	25–1654
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	264,33	41,78	54,90	25–1704
$\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$	1452,35	237,07	374,11	25–1760

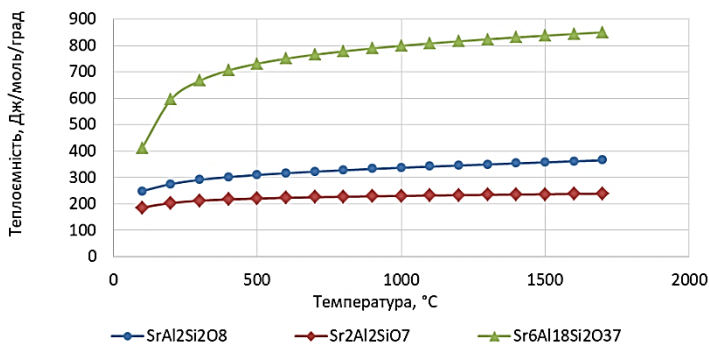
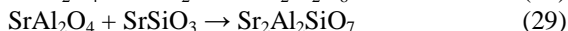
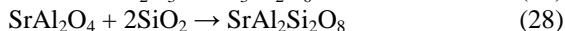
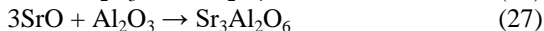
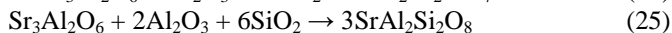
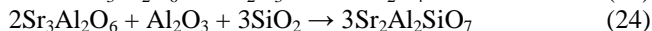
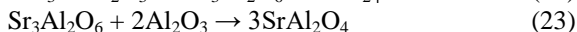
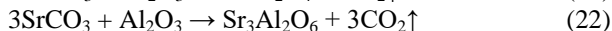
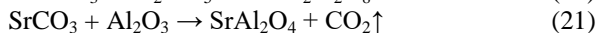
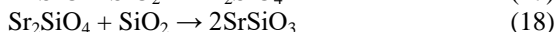
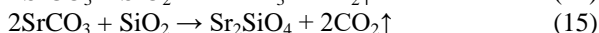
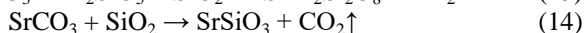
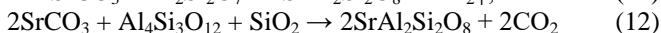
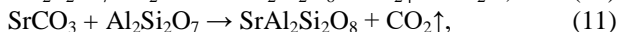
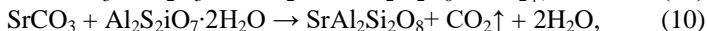


Рис. 4. Залежність теплоємності трикомпонентних сполук системи $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ від температури

Отримані дані різняться залежно від будови сполук. Так, славсоніт і стронцієвий геленіт утворюють криві, що майже збігаються, це можна пояснити близькістю їх будови. Залежність теплоємності славсоніту має вигляд прямої лінії, що пояснюється малим значенням коефіцієнта b і c у рівнянні залежності теплоємності. Сполука $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ має більш складну будову, а залежність має вигин в інтервалі 100–500 °С, що викликано

необхідністю додаткової витрати енергії. Отримані результати детально викладені в роботах^{19,20}.

Розрахунок енергії Гіббса для реакцій утворення славсоніту. На основі термодинамічного розрахунку нами було визначено значення енергії Гіббса реакцій утворення славсоніту $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ з різних сировинних компонентів, а також через ймовірні проміжні сполуки за такими реакціями:



Результати розрахунків наведені в таблиці 6, графічна інтерпретація шляху утворення славсоніту з різних видів сировинних компонентів зображена на рисунку 5, а через проміжні сполуки – на рисунках 6 та 7.

¹⁹ Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В. Аналіз твердофазових реакцій в системі $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Кераміка: наука и жизнь*. 2015. № 1 (26). С. 49–56.

²⁰ Розрахунок термодинамічних констант стронцієвого польового шпату / А.В. Захаров, Р.В. Кривобок, Г.В. Лисачук та ін. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я* : XXIII Міжнар. наук.-практ. конф., Харків, 20–22 травня 2015 р. / за ред. проф. Сокола Є.І. : тези доп. Харків : НТУ «ХП», 2015. Ч. II. С. 211.

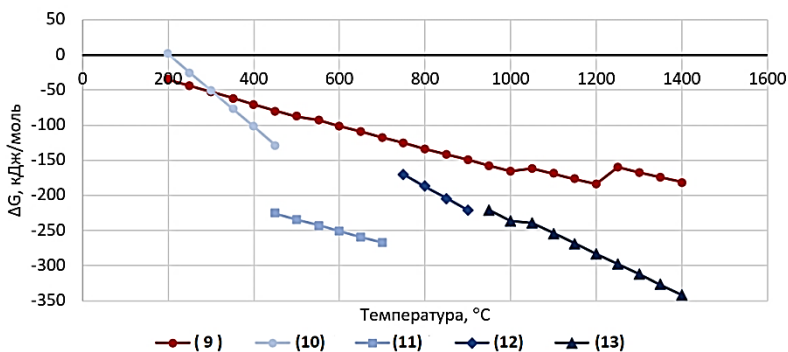


Рис. 5. Залежність енергії Гіббса реакцій за участю природної та технічної сировини при синтезі славсоніту

Аналізуючи результати термодинамічної ймовірності протікання досліджуваних реакцій, можна зробити висновки, що синтез славсоніту ймовірний, як із технічної сировини (р. 9), так із використанням природної сировини – каоліну (р. 10–13). Ці реакції зображені на рисунку 5, на графіках видно, що утворення славсоніту починається на етапі взаємодії стронцію карбонату зі каолінітом при температурі 200 °С. Ймовірність взаємодії сполук, що утворюються в процесі термообробки каоліну, зі стронцію карбонатом із підвищенням температури тільки збільшується.

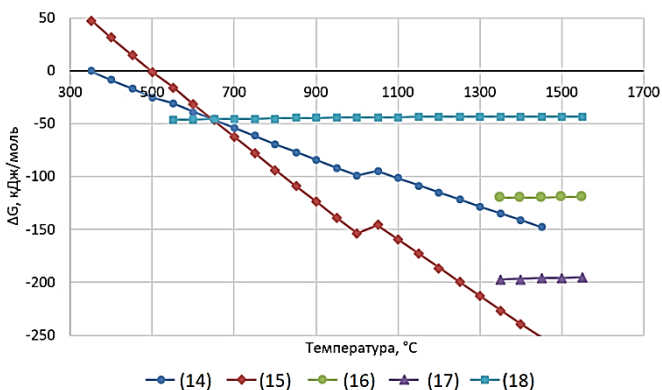


Рис. 6. Залежність енергії Гіббса реакцій синтезу славсоніту через проміжні сполуки (через силікати стронцію)

Таблиця 6

Розрахункові зміни енергії Гіббсу твердфазових реакцій у системі $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

T, °C	Номер реакції / Величина зміни енергії Гіббсу, кДж/моль												
	(9)	(10)	(11)	(12)	(13)	(14)	(15)	(16)	(17)	(18)	(19)		
200	-34,90	1,23	-	-	-	24,10	97,61	-	-	-	-		
300	-52,67	-50,65	-	-	-	7,64	64,33	-	-	-	-		
400	-70,38	-102,34	-	-	-	-8,68	31,39	-	-	-	-61,69		
500	-87,96		-234,03	-	-	-24,84	-1,17	-	-	-	-63,12		
600	-101,16		-250,67	-	-	-38,70	-31,22	-	-	-46,19	-62,46		
700	-117,44		-267,15	-	-	-54,00	-62,47	-	-	-45,54	-63,43		
800	-133,61			-187,38	-	-69,14	-93,31	-	-	-44,98	-64,46		
900	-149,66			-221,00	-	-84,13	-123,75	-	-	-44,50	-65,54		
1000	-165,58				-236,07	-98,93	-153,75	-	-	-44,12	-66,65		
1100	-169,41				-253,90	-101,63	-159,43	-	-	-43,82	-67,79		
1200	-183,89				-282,91	-114,95	-186,30	-	-	-43,60	-68,95		
1300	-166,98				-312,33	-128,17	-212,89	-	-	-43,46	-38,81		
1400	-181,28				-342,14	-141,31	-239,22	-120,03	-196,66	-43,39	-39,97		
1500								-119,49	-195,58	-43,40	-41,14	Плавлення SrSiO_3	
1600												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	
												Плавлення Sr_2SiO_4	
												Плавлення SrSiO_3	

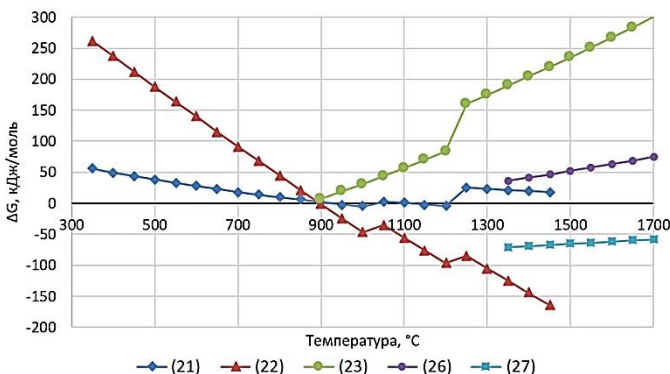


Рис. 7. Залежність енергії Гіббса реакцій синтезу славсоніту через проміжні сполуки (через алюмінати стронцію)

На рисунках 6, 7 наводяться графіки залежності енергії Гіббсу від температури для реакцій утворення силікатів та алюмініатів стронцію відповідно. Порівнюючи графіки, можна стверджувати, що ймовірність протікання реакції утворення силікатів стронцію має нижчу температуру, синтез метасилікату стронцію (SrSiO_3) можливий вже при температурі 400 °C (р. 14). Синтез ортосилікату стронцію (Sr_2SiO_4) ймовірний починаючи з 500 °C (р. 15), а його переважність над утворенням SrSiO_3 починається з 650 °C. З початку утворення Sr_2SiO_4 є ймовірною і реакція його перетворення на метасилікат стронцію (р. 16). Взаємодія кварцу з оксидом стронцію, що утворюється в процесі декарбонізації починаючи з 1350 °C, із більшою вірогідністю протікає за реакцією 17 з утворенням Sr_2SiO_4 .

Ймовірність утворення алюмініатів стронцію починається при температурі 900 °C, зі значною перевагою за реакцією 22, причому утворення SrAl_2O_4 з $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ за реакцією 23 не є ймовірним. Реакції 16 та 17 взаємодії оксиду алюмінію з оксидом стронцію ймовірні, за більш від'ємним значенням енергії Гіббсу переважною є ймовірність утворення $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$.

У процесі розгляду розрахованих даних ймовірності протікання реакцій синтезу славсоніту із силікатів та алюмініатів стронцію (рис. 8) можна зробити низку висновків:

- у разі появи метасилікату стронцію одразу стає можливою реакція утворення славсоніту, шляхом приєднання оксиду алюмінію та силіцію (р. 19);

– в температурному інтервалі існування псевдомоліту ймовірна реакція його взаємодії з метасилікатом стронцію та утворення славсоніту (р. 20);

– синтез славсоніту з найбільшою ймовірністю можливий за наявності алюмінату стронцію ($\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$) в компонентах реакції (р. 25);

– також починаючи з температури 900 °С є ймовірність реакцій утворення стронцієвого геленіту з алюмінату стронцію (р. 24), властивості якого ще до кінця не вивчені, тому його присутність може негативно впливати на кінцеві властивості матеріалу;

– утворення славсоніту за реакцією 28 стає ймовірною після 1400°С, тоді як синтез стронцієвого геленіту за реакцією 29 неможливий, так як значення енергії Гіббсу в температурному інтервалі існування компонентів реакції заходяться в додатній площині.

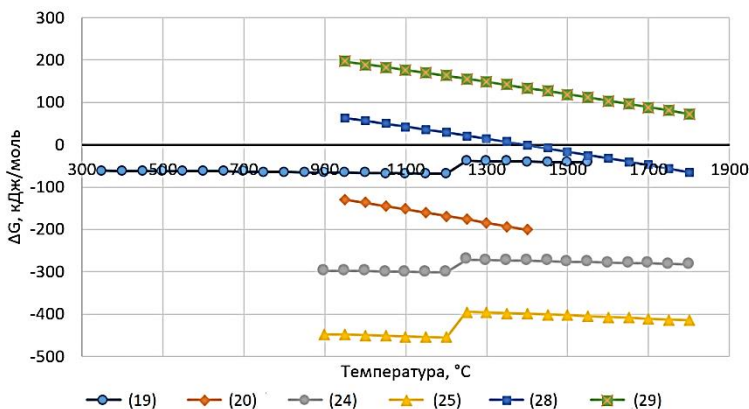


Рис. 8. Залежність енергії Гіббса реакцій синтезу славсоніту через проміжні сполуки

Отже, термодинамічні дослідження ймовірності утворення славсоніту дали ймовірний опис процесу, за допомогою якого можна підібрати оптимальний температурно-часовий режим його синтезу. З проведених розрахунків витікає, що оптимальним процесом отримання кристалічної фази славсоніту є інтенсифікація реакції взаємодії кварцу та карбонату стронцію і метасилікату стронцію з кварцом та глиноземом, а також обмеження утворення алюмінатів стронцію, що можуть утворювати стронцієвий геленіт.

4. Огляд діаграм стану трикомпонентних систем

Відомості щодо співіснування фаз системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ визначені Г.М. Шабановою. У монографії²¹ представлені відомості щодо геометро-топологічних характеристик фаз системи, побудовано граф, однак відсутні дані щодо евтектик в елементарних тетрадрах. У зв'язку із цим проведені розрахунки складів та евтектик за методом Епштейна-Хауленда. Результати триангуляції системи представлені на рис. 9. Результати розрахунків наведені в табл. 7.

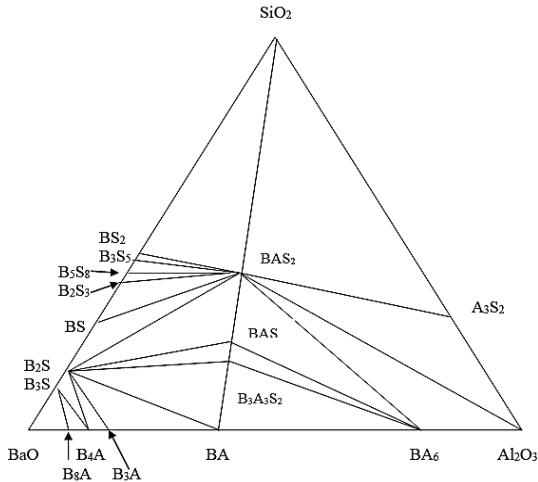


Рис. 9. Субсолідусна будова системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

(за даними роботи²²)

Будова системи $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ досліджена P.S. Dear^{23,24,25}. Фазові співвідношення і трикутники фаз, що співіснують при 1350°C , подані на рис. 10.

²¹ Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография. Харків: НТУ «ХПИ», 2006. 280 с.

²² Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография. Харків: НТУ «ХПИ», 2006. 280 с.

²³ Dear P.S. Studies in the system $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Bull. Virginia Polytechn. Inst.* 1957. № 6. С. 50.

²⁴ Dear P.S. Phase in system $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Bull. Virginia Polytechn. Inst.* 1957. № 11. С. 50.

Таблица 7

Характеристики евтектичних точок системи $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

№ п/п	Перетин	T _{эвт} , К	Склад евтектики, мол. %		
			X ₁	X ₂	X ₃
1	Ba ₃ SiO ₅ – Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	1665	11,0	89,0	-
2	Ba ₃ SiO ₅ – Ba ₄ Al ₂ O ₇	1659	10,6	89,4	-
3	Ba ₂ SiO ₄ – Ba ₄ Al ₂ O ₇	1665	6,3	93,7	-
4	Ba ₂ SiO ₄ – Ba ₃ Al ₂ O ₆	1844	16,2	83,8	-
5	Ba ₂ SiO ₄ – BaAl ₂ O ₄	1995	31,6	68,4	-
6	BaAl ₂ O ₄ – Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆	1799	30,6	69,4	-
7	Ba ₂ SiO ₄ – Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆	1813	14,0	86,0	-
8	Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆ – BaAl ₂ SiO ₆	1725	33,4	66,6	-
9	Ba ₂ SiO ₄ – BaAl ₂ SiO ₆	1798	13,0	87,0	-
10	BaAl ₂ SiO ₆ – BaAl ₂ Si ₂ O ₈	1785	81,0	19,0	-
11	Ba ₂ SiO ₄ – BaAl ₂ Si ₂ O ₈	1964	27,8	72,2	-
12	BaSiO ₃ – BaAl ₂ Si ₂ O ₈	1795	79,5	20,5	-
13	Ba ₂ Si ₃ O ₈ – BaAl ₂ Si ₂ O ₈	1709	90,1	9,9	-
14	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ – BaAl ₂ Si ₂ O ₈	1714	89,7	10,3	-
15	Ba ₃ Si ₅ O ₁₃ – BaAl ₂ Si ₂ O ₈	1689	91,8	8,2	-
16	BaSi ₂ O ₅ – BaAl ₂ Si ₂ O ₈	1694	91,4	8,6	-
17	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ – SiO ₂	1821	25,4	74,6	-
18	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ – Al ₃ Si ₂ O ₁₃	1926	55,5	44,5	-
19	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ – Al ₂ O ₃	1748	13,9	86,1	-
20	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ – BaAl ₁₂ O ₁₉	1373	99,8	0,2	-
21	BaAl ₂ SiO ₆ – BaAl ₁₂ O ₁₉	1371	96,3	3,7	-
22	Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆ – BaAl ₁₂ O ₁₉	1373	0	100,0	-
23	BaO–Ba ₃ SiO ₅ –Ba ₈ Al ₂ O ₁₁	1267	99,6	0,3	0,1
24	Ba ₈ Al ₂ O ₁₁ –Ba ₃ SiO ₅ –Ba ₄ Al ₂ O ₇	1599	38,1	7,0	55,0
25	Ba ₃ SiO ₅ –Ba ₄ Al ₂ O ₇ –Ba ₂ SiO ₄	1651	10,0	84,2	5,8
26	Ba ₄ Al ₂ O ₇ –Ba ₂ SiO ₄ –Ba ₃ Al ₂ O ₆	1627	69,3	5,0	25,7
27	Ba ₃ Al ₂ O ₆ –Ba ₂ SiO ₄ –BaAl ₂ O ₄	1787	58,8	12,2	29,0
28	BaAl ₂ O ₄ –Ba ₂ SiO ₄ –Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆	1788	29,1	12,3	58,6
29	Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆ –Ba ₂ SiO ₄ –BaAl ₂ SiO ₆	1741	28,0	9,6	62,4
30	BaAl ₂ SiO ₆ –Ba ₂ SiO ₄ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈	1767	72,7	11,0	16,3
31	Ba ₂ SiO ₄ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –BaSiO ₃	1765	11,0	16,1	72,9
32	BaSiO ₃ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –Ba ₂ Si ₃ O ₈	1631	47,1	4,8	48,1
33	Ba ₂ Si ₃ O ₈ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –Ba ₅ Si ₈ O ₂₁	1662	62,2	6,4	31,4
34	Ba ₅ Si ₈ O ₂₁ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –Ba ₃ Si ₅ O ₁₃	1660	30,0	6,3	63,6
35	Ba ₃ Si ₅ O ₁₃ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –BaSi ₂ O ₅	1613	34,6	4,0	61,4
36	BaSi ₂ O ₅ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –SiO ₂	1582	51,7	2,9	45,4
37	SiO ₂ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –Al ₃ Si ₂ O ₁₃	1793	70,8	20,3	8,9
38	Al ₃ Si ₂ O ₁₃ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –Al ₂ O ₃	1736	4,1	12,6	83,3
39	Al ₂ O ₃ –BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –BaAl ₁₂ O ₁₉	1363	22,0	0,2	79,6
40	BaAl ₂ Si ₂ O ₈ –BaAl ₁₂ O ₁₉ –BaAl ₂ SiO ₆	1371	0,2	96,1	3,7
41	BaAl ₂ SiO ₆ –BaAl ₁₂ O ₁₉ –Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆	1371	3,7	96,3	0
42	Ba ₃ Al ₆ Si ₂ O ₁₆ –BaAl ₁₂ O ₁₉ –BaAl ₂ O ₄	1372	0	97,6	2,4

²⁵ Dear P.S. Phase diagram of the system SrO – Al₂O₃ – SiO₂. *Bull. Virginia Polytechn. Inst.* 1964. № 10. С. 56.

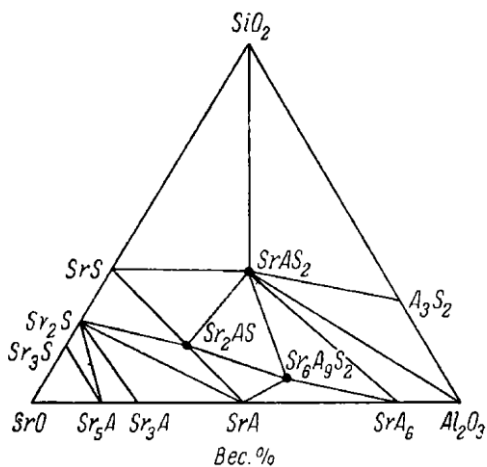


Рис. 10. Діаграма трикутників співіснуючих фаз системи $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в субсолідусній області при 1350° (no P. S. Dear²⁶)

А. Shukla уточнив будову системи з урахуванням сучасних відомостей про властивості фаз, а також визначив поля кристалізації сполук. На діаграмі (рис. 11), за даними А. Shukla²⁷, нанесені лінії ліквідусу, температури евтектик та ізолінії температур, що спрощує визначення складу композицій для синтезу кераміки на основі стронцієвого анортиту (славсоніту).

Субсолідусна будова системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ досліджена Р. Appendino, М. Appendino-Montorsi²⁸, які детально дослідили область системи, обмеженої сполуками BaO , B_2S , Sr_2S і SrO , і встановили існування серій неперервних твердих розчинів $3\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2-3\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$ и $2\text{BaO}\cdot\text{SiO}_2-2\text{SrO}\cdot\text{SiO}_2$ в інтервали

²⁶ Dear P.S. Studies in the system $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Bull. Virginia Polytechn. Inst. 1957. № 6. С. 50.

Dear P.S. Phase in system $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Bull. Virginia Polytechn. Inst. 1957. № 11. С. 50.

Dear P.S. Phase diagram of the system $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Bull. Virginia Polytechn. Inst. 1964. № 10. С. 56.

²⁷ Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. *Genie metallurgique*. 2012. № 1. 349 p.

²⁸ Appendino P., Appendino-Montorsi M. Studies in the system $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$. *Annali di Chimica (Roma)*. 1969. № 8-9. С. 59.

температур 1100 ÷ 1400 °С (рис. 12). Вивчаючи переріз $\text{SrSiO}_3\text{--BaSiO}_3$ цієї системи, Ю.Г. Штейнберг²⁹, встановила існування трьох потрійних сполук: $\text{SrO}\cdot\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2$, а також існування твердих розчинів ряду $\text{SrO}\cdot\text{BaO}\cdot 2\text{SiO}_2\text{--SrO}\cdot 2\text{BaO}\cdot 3\text{SiO}_2$.

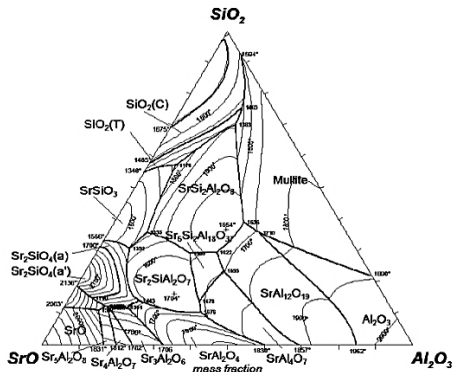


Рис. 11. Діаграма стану системи $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$
(no A. Shukla³⁰)

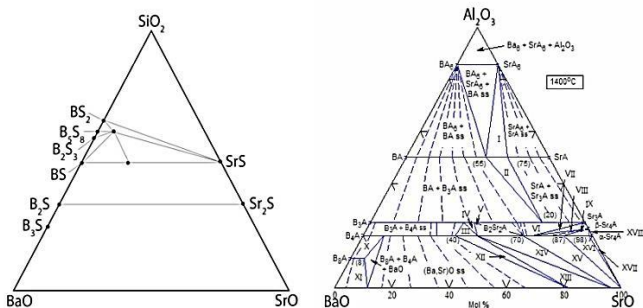


Рис. 12. Діаграми стану систем $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{SiO}_2$ та $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$
(за даними P. Appendino, M. Appendino-Montorsi³¹)

²⁹ Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури. Изд. 2-е. Москва-Ленинград : Стройиздат, 1967. 174 с.

³⁰ Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. Genie metallurgique. 2012. № 1. 349 p.

³¹ Appendino P., Appendino-Montorsi M. Studies in the system BaO-SrO-SiO_2 . Annali di Chimica (Roma). 1969. № 8-9. С. 59.

Аналіз відомостей про будову системи BaO – SrO – Al₂O₃ (рис. 12), що містяться в довідковій і спеціальній періодичній літературі, а також сучасній базі даних «*Phase Equilibria diagrams*»³² показав, що інформація щодо будови цієї системи є вкрай обмеженою; будь-якого її зображення нами не знайдено. Тому проведені фізико-хімічні розрахунки з використанням графо-аналітичного методу для встановлення субсолідусної будови цієї системи, що є необхідною умовою для дослідження вибраної чотирикомпонентної системи та розробки на її основі композицій для отримання РПМ цельзіан-славсонітового складу.

5. Дослідження субсолідусного стану системи BaO – SrO – Al₂O₃

Відомо, що система BaO – SrO – Al₂O₃ має десять подвійних сполук: 8BaO·Al₂O₃, 4BaO·Al₂O₃, 3BaO·Al₂O₃, BaO·Al₂O₃, BaO·6Al₂O₃, SrO·6Al₂O₃, SrO·Al₂O₃, 3SrO·Al₂O₃, 4SrO·Al₂O₃, 5SrO·Al₂O₃. Щодо існування потрійних сполук інформації не знайдено. Вихідні дані концентрацій оксидів для розрахунку довжин конод наведено у табл. 8.

Таблиця 8

Концентрації оксидів у сполуках, що є в системі SrO – BaO – Al₂O₃

Сполуки	Концентрація оксидів у сполуках, %		
	BaO	SrO	Al ₂ O ₃
BaO	1	0	0
SrO	0	1	0
Al ₂ O ₃	0	0	1
5SrA	0	0,8355	0,1645
4SrA	0	0,8045	0,1955
3SrA	0	0,753	0,247
SrA	0	0,504	0,496
SrA ₆	0	0,144	0,856
BA ₆	0,2	0	0,8
BA	0,6	0	0,4
3BA	0,81	0	0,19
4BA	0,86	0	0,14
8BA	0,92	0	0,08

³² The American Ceramic Society and the National Institute of Standards and Technology: Phase Equilibria Diagrams Online Database (NIST Standard Reference Database 31). USA, 2020.

У результаті розрахунку визначена довжина конод у системі BaO – SrO – Al₂O₃: BaO–SrO (1000 ‰), BaO–5SrO·Al₂O₃ (928 ‰), BaO–4SrO·Al₂O₃ (917 ‰), BaO–3SrO·Al₂O₃ (902 ‰), BaO–SrO·Al₂O₃ (866 ‰), BaO–SrO·6Al₂O₃ (936 ‰), SrO·6Al₂O₃–BaO·6Al₂O₃ (179 ‰), SrO·6Al₂O₃–BaO·Al₂O₃ (542 ‰), SrO·6Al₂O₃–3BaO·Al₂O₃ (748 ‰), SrO·6Al₂O₃–4BaO·Al₂O₃ (798 ‰), SrO·6Al₂O₃–8BaO·Al₂O₃ (857 ‰).

Площі елементарних трикутників системи визначали за детермінантами матриць з урахуванням барицентричних координат (табл. 9).

Таблиця 9

Площі елементарних трикутників у системі BaO – SrO – Al₂O₃

№	Елементарний трикутник	Площа елементарних трикутників, ‰
1	BaO – SrO – Sr ₅ A	164,5
2	BaO – Sr ₅ A – Sr ₄ A	31,0
3	BaO – Sr ₄ A – Sr ₃ A	51,5
4	BaO – Sr ₃ A – SrA	249
5	BaO – SrA – SrA ₆	359,2
6	BaO – SrA ₆ – Ba ₈ A	11,584
7	Ba ₈ A – SrA ₆ – Ba ₄ A	8,68
8	Ba ₄ A – SrA ₆ – Ba ₃ A	7,24
9	Ba ₃ A – SrA ₆ – BA	30,41
10	BA – SrA ₆ – BA ₆	57,92
11	BA ₆ – SrA ₆ – Al ₂ O ₃	28,96
	Σ	1000

Результати тріангуляції дослідної системи, а також топологічний граф, що визначає взаємозв'язок елементарних трикутників, подані на рис. 13.

Як видно з рис. 13, система складається з 11 елементарних трикутників, 3 з яких мають малий елементарний об'єм (до 12 ‰) та відрізняються високим ступенем асиметрії, що свідчить про незадовільну технологічність оксидних композицій, які їм належать. Граф взаємозв'язку трикутників є пласким, без «хибних» перетинів ребер та вставних трикутників.

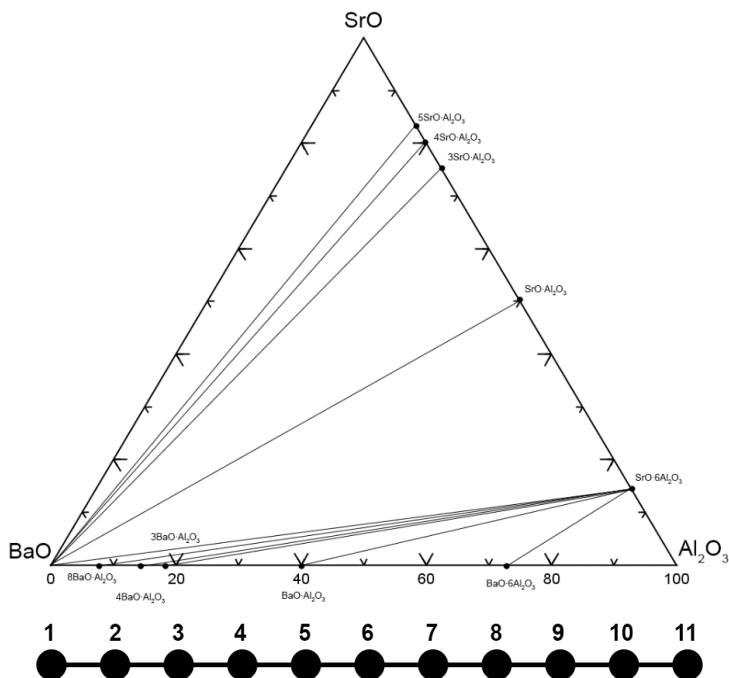


Рис. 13. Результати тріангуляції системи BaO – SrO – Al₂O₃ і її топографічний граф

Геометро-топологічний аналіз системи проводили за даними табл. 10 та 11, в яких наведена отримана інформація щодо кількості фаз, що співіснують, кількості елементарних трикутників, в яких присутня сполука, площі та імовірності співіснування, а також температур евтектик елементарних тетраєдрів.

За даними табл. 11, дослідна система містить фази з високою імовірністю існування, зокрема BaO (0,289 %), SrA₆ (0,1679 %), SrA (0,2027 %), Sr₃A (0,1001 %), що належать до трикутників, сумарна площа існування яких є максимальною.

Таблиця 10

Геометро-топологічна характеристика елементарних трикутників у системі BaO – SrO – Al₂O₃

Фаза	Кількість співіснуючих фаз	Кількість трикутників у яких присутня фаза	Площа існування S, %	Імовірність існування ω, %
BaO	7	6	866,784	0,289
SrO	2	1	164,50	0,054
Al ₂ O ₃	2	1	28,96	0,0096
Sr ₅ A	3	2	195,50	0,0651
Sr ₄ A	3	2	82,50	0,0275
Sr ₃ A	3	2	300,50	0,1001
SrA	3	2	608,20	0,2027
SrA ₆	8	7	503,994	0,1679
BA ₆	3	2	86,88	0,0289
BA	3	2	88,33	0,0294
B ₃ A	3	2	37,65	0,0125
B ₄ A	3	2	15,92	0,0053
B ₈ A	3	2	20,264	0,0067
Σ			3000	1,00

Таблиця 11

Склади і температури евтектик

Елементарні трикутники	T _{евт.} , К	Склад евтектики, мол. %		
		X ₁	X ₂	X ₃
BaO – SrO – 5SrO·Al ₂ O ₃	1775	62,1	35,2	2,7
BaO – 5SrO·Al ₂ O ₃ – 4SrO·Al ₂ O ₃	1900	73,1	9,2	17,7
BaO – 4SrO·Al ₂ O ₃ – 3SrO·Al ₂ O ₃	1838	67,6	10,7	21,7
BaO·3SrO·Al ₂ O ₃ ·SrO·Al ₂ O ₃	1814	65,5	18,4	16,1
BaO·SrO·Al ₂ O ₃ ·SrO·6Al ₂ O ₃	1913	74,2	25,3	0,5
BaO·SrO·6Al ₂ O ₃ – 8BaO·Al ₂ O ₃	1621	49,1	0	50,9
8BaO·Al ₂ O ₃ ·SrO·6Al ₂ O ₃ ·4BaO·Al ₂ O ₃	1606	41,8	0	58,2
4BaO·Al ₂ O ₃ ·SrO·6Al ₂ O ₃ ·3BaO·Al ₂ O ₃	1661	90,9	0	9,1
3BaO·Al ₂ O ₃ ·SrO·6Al ₂ O ₃ ·BaO·Al ₂ O ₃	1906	51,0	0,4	48,6
BaO·Al ₂ O ₃ ·SrO·6Al ₂ O ₃ ·BaO·6Al ₂ O ₃	2049	83,0	5,6	11,3
BaO·6Al ₂ O ₃ ·SrO·6Al ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃	2099	25,6	12,9	61,5

Розрахунок складів і температур потрійних евтектик здійснювали за допомогою розробленого програмного забезпечення.

6. Вивчення субсолідусної будови чотирикомпонентної системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Інформація стосовно будови та дані геометро-топологічні характеристик чотирикомпонентної системи обмежена.

Раніше була представлена теоретична будова системи в проєкті Material Project³³, яка представлена на рис. 14. На цьому рисунку в системі $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ врахована сполука Al_2SiO_5 і не врахована сполука $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, хоча вона існує в природі і доведена експериментально. Експериментально підтверджено, що сполука Al_2SiO_5 має три модифікації: андалузит, силіманіт та кіаніт, які при високих температурах ($1100 \div 1300$ °C) переходять у муліт ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$).

Оскільки передбачається синтез радіопрозорої кераміки на основі сполук системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ вище температури 1200°C , вище цієї температури стабільною фазою є фаза муліту. Тому в процесі розбиття системи на елементарні фігури була врахована не фаза Al_2SiO_5 , а фаза $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$. Таким чином, з урахуванням цієї фази система розбивається на 27 елементарних тетраєдрів.

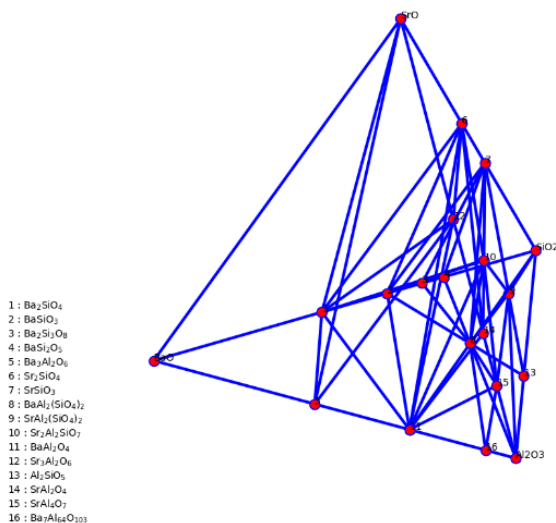


Рис. 14. Система $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ та сполуки, що до неї входять, побудована в сервісі Material Project

³³ The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain, S. Ong, G. Hautier and others. *APL Materials*. 2013. № 1.

У системі SrO – BaO – Al₂O₃ – SiO₂ були розраховані об'єм та ступінь асиметрії для елементарних тетраедрів. Довжини конод, об'єми елементарних тетраедрів та топологічні характеристики фаз були розраховані з урахуванням барицентричних координат і елементів евклідової геометрії, результати розрахунків наведені в табл. 12–14.

Таблиця 12

Співіснуючі фази та довжини конод

A ₃ S ₂	SrAS ₂ (369), BAS ₂ (429)
Al ₂ O ₃	A ₃ S ₂ (282), SrAS ₂ (595), BAS ₂ (632), Ba ₇ A ₃₂ (248), SrA ₂ (337)
B ₂ S	BA (348), Sr ₂ AS (738), Sr ₂ S (807), B ₃ A (173), Sr ₃ A (823), SrO (929), BaO (164)
B ₂ S ₃	BS ₂ (69), SrS (631), BS (89), BAS ₂ (250)
B ₃ A	Sr ₃ A (788), SrO (923), B ₂ S (173), BaO (181)
BA	BAS ₂ (279), SrA ₂ (521), Ba ₇ A ₃₂ (353), SrA (559), Sr ₂ AS (599), Sr ₂ S (765), Sr ₃ A (690), B ₃ A (218)
Ba ₇ A ₃₂	BAS ₂ (424), SrA ₂ (302)
BaO	SrO (1000)
BAS ₂	SrAS ₂ (369), SrS (567), B ₂ S ₃ (250), BS ₂ (236), SrA ₂ (518), Ba ₇ A ₃₂ (424), Sr ₂ AS (503), SrA (536), BA (279), BS (293)
BS	BAS ₂ (293), SrS (680), Sr ₂ S (748), BA (355), Sr ₂ AS (679), B ₂ S (118)
BS ₂	BAS ₂ (236)
SiO ₂	BAS ₂ (593), SrAS ₂ (547), SrS (633), BS ₂ (561), A ₃ S ₂ (718)
Sr ₂ AS	SrA (198), SrA ₂ (337), SrAS ₂ (227), BAS ₂ (503), SrS (248), BS (679), Sr ₂ S (251), BA (599), B ₂ S (738)
Sr ₂ S	Sr ₂ AS (251), BA (765), B ₂ S (807), Sr ₃ A (237), SrO (225)
Sr ₃ A	Sr ₂ S (237), BA (690), B ₂ S (823), B ₃ A (788), SrO (247)
SrA	SrA ₂ (167), BA (559), BAS ₂ (536), Sr ₂ AS (198), Sr ₂ S (430), Sr ₃ A (249)
SrA ₂	BAS ₂ (518), SrAS ₂ (360), Sr ₂ AS (337), SrA (167)
SrAS ₂	BAS ₂ (369), A ₃ S ₂ (369), SrA ₂ (360), Sr ₂ AS (227)
SrS	SrAS ₂ (314), BAS ₂ (567), BS ₂ (600), Sr ₂ AS (248), Sr ₂ S (142), BS (680)

**Характеристики елементарних тетраедрів
системи SrO – BaO – Al₂O₃ – SiO₂**

№	Тетраедр	Об'єм тетраедру ΔV, %	Ступінь асиметрії, K _a
1	SiO ₂ -BAS ₂ -SrAS ₂ -SrS	81	2,78
2	SiO ₂ -SrS-BAS ₂ -BS ₂	96	8,80
3	SiO ₂ -SrAS ₂ -BAS ₂ -A ₃ S ₂	93	11,52
4	BAS ₂ -B ₂ S ₃ -BS ₂ -SrS	12	5,21
5	B ₂ S ₃ -BS-BAS ₂ -SrS	15	17,16
6	Al ₂ O ₃ -A ₃ S ₂ -SrAS ₂ -BAS ₂	37	7,87
7	Al ₂ O ₃ -Ba ₇ A ₃₂ -BAS ₂ -SrA ₂	27	9,97
8	Al ₂ O ₃ -SrAS ₂ -BAS ₂ -SrA ₂	51	11,27
9	BA-BAS ₂ -SrA ₂ -Ba ₇ A ₃₂	38	1,82
10	SrA ₂ -SrAS ₂ -Sr ₂ AS-BAS ₂	35	9,15
11	BAS ₂ -Sr ₂ A ₈ -SrA-SrA ₂	11	3,09
12	BAS ₂ -SrA-SrA ₂ -BA	32	6,01
13	BAS ₂ -SrS-SrAS ₂ -Sr ₂ AS	26	2,42
14	Sr ₂ AS-BAS ₂ -SrS-BS	40	2,48
15	SrS-Sr ₂ AS-Sr ₂ S-BS	28	5,99
16	Sr ₂ AS-SrA-BA-BAS ₂	27	4,53
17	BS-BAS ₂ -BA-Sr ₂ AS	52	13,47
18	BS-B ₂ S-BA-Sr ₂ AS	26	2,95
19	BS-B ₂ S-Sr ₂ AS-Sr ₂ S	25	3,31
20	Sr ₂ AS-Sr ₂ S-BA-B ₂ S	21	3,65
21	BA-SrA-Sr ₂ AS-Sr ₂ S	19	4,60
22	BA-SrA-Sr ₂ S-Sr ₃ A	34	3,84
23	Sr ₂ S-Sr ₃ A-BA-B ₂ S	38	3,87
24	B ₂ S-BA-B ₃ A-Sr ₃ A	27	5,13
25	Sr ₂ S-Sr ₃ A-SrO-B ₂ S	46	4,08
26	B ₃ A-Sr ₃ A-SrO-B ₂ S	33	2,42
27	B ₂ S-B ₃ A-SrO-BaO	30	2,48

Аналіз отриманих даних дав змогу визначити, що найбільш технологічною є композиція тетраедра $\text{SiO}_2\text{-BAS}_2\text{-SrAS}_2\text{-SrS}$ ($\Delta V, \%_0 = 81, K = 2,78$).

Таблиця 14

Геометро-топологічна характеристика елементарних тетраедрів у системі $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Фаза	Кількість співіснуючих фаз	Кількість тетраедрів, в яких присутня фаза	Площа існування S, % ₀	Імовірність існування ω , % ₀
B ₂ S	7	8	246	0,062
BS	6	6	186	0,047
B ₂ S ₃	4	2	27	0,007
BS ₂	1	2	108	0,027
B ₃ A	4	3	90	0,023
Sr ₂ S	5	7	211	0,053
SrS	7	7	298	0,075
BAS ₂	10	16	673	0,168
SrAS ₂	4	6	323	0,081
Sr ₂ AS	9	11	310	0,078
BA	8	10	314	0,079
Sr ₃ A	5	4	178	0,045
A ₃ S ₂	2	2	130	0,033
SrA	6	5	123	0,031
SrA ₂	4	6	194	0,049
Ba ₇ A ₃₂	2	2	65	0,016
SrO	1	3	109	0,027
BaO	1	1	30	0,008
Al ₂ O ₃	5	3	115	0,029
SiO ₂	5	3	270	0,068
Σ			4000	1

З найбільшою кількістю фаз співіснують фази BAS₂, Sr₂AS, BA, B₂S, Sr₂S, SrS, SrAS₂, і ці ж фази в розглянутому концентраційному тетраедрі володіють найбільшою ймовірністю існування. Також було встановлено, які саме співіснують фази та довжини конод.

Для вивчення взаємозв'язку елементарних тетраедрів системи був побудований топологічний граф (рис. 15), для якого розраховано кількість ребер R=36. Число 36 показує, що в цій системі є 36 комбінацій фаз по три, які не слідує безпосередньо з чотирьох складників її трикомпонентних підсистем, які можна знайти в табл. 13. Граф має «вставних» тетраедрів X₄=4 (№ 14, 16, 20, 23), «вісячих» точок X₁=1 (№ 27).

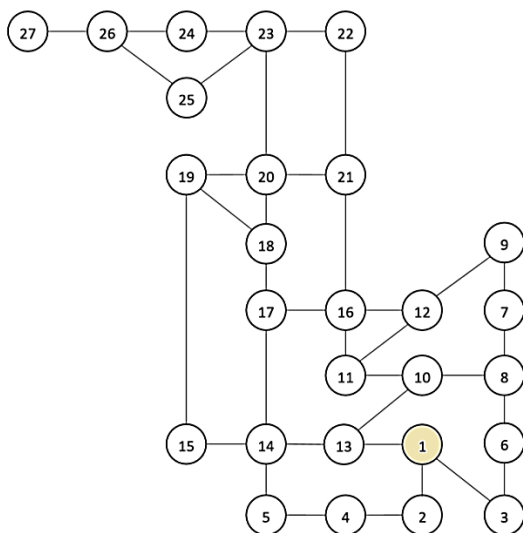


Рис. 15. Граф взаємозв'язку тетрадрів

За допомогою літературних даних^{34,35,36,37,38,39} були зібрані температури плавлення та пораховані кількості атомів стабільних сполук, що входять до системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Дані наведено в табл. 15.

³⁴ Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н. Термодинамическая база данных огнеупорных алюминатов стронция. *Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А. С. Бережного»*. 2012. № 112. С. 208–213.

³⁵ Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Москва : Бинوم. Лаборатория знаний, 2008. 608 с.

³⁶ Огнеупорные цементы на основе композиций многокомпонентных цирконийсодержащих систем : монография / Г.Н. Шабанова, Я.Н. Питак, В.В. Тараненкова и др. Харьков : Издатель Рожко С. Г., 2016. 247 с.

³⁷ Huntelaar M.E., Cordfunke E.H.P., Scheele A. Phase relations in the $\text{SrO-SiO}_2\text{-ZrO}_2$ system I. The system SrO-SiO_2 . *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 191. Issue 1. 1993. P. 87–90.

³⁸ Химический энциклопедический словарь / Под ред. Кнунянц И.Л. Москва : Советская энциклопедия, 1983. 547 с.

³⁹ Дейнека В.В., Шабанова Г.Н. Оценка температур и составов эвтектик в области $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ»*. Темат. вып.: Химия, химическая технология и экология. 2008. № 41. С. 117–121.

Температури плавлення та кількість атомів сполук

Сполука	$T_{пл.}, ^\circ C$	Кількість атомів
Ba ₂ SiO ₄	2050	7
BaSiO ₃	1604	5
Ba ₂ Si ₃ O ₈	1450	13
BaSi ₂ O ₅	1420	8
Ba ₃ Al ₂ O ₆	1750	11
Sr ₂ SiO ₄	2325	7
SrSiO ₃	1580	5
BaAl ₂ (SiO ₄) ₂ (BaAl ₂ Si ₂ O ₈)	1740	13
SrAl ₂ (SiO ₄) ₂ (SrAl ₂ Si ₂ O ₈)	1765	13
Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	1704	12
BaAl ₂ O ₄	1830	7
Sr ₃ Al ₂ O ₆	1820	11
Al ₆ Si ₂ O ₁₃	1810	21
SrAl ₂ O ₄	2015	7
SrAl ₄ O ₇	1830	12
Ba ₇ Al ₆₄ O ₁₀₃	-	174
SrO	2531	2
BaO	1923	2
Al ₂ O ₃	2072	5
SiO ₂	1710	3

Наступним кроком було розрахування температур евтектик, які показують, при якому складі може починатися утворення розплаву. Для розрахунку складів та температур евтектики тетраедрів була розроблена програма. Результати розрахунків вмісту компонентів та температур евтектик наведені в табл. 16.

Враховуючи температури евтектик тетраедрів (табл. 16), можна зробити висновок, що композиції на основі BaS₂ та SrAS₂ мають технологічні переваги для розробки радіопрозорої кераміки.

Для більш наочного уявлення представлена чотирикомпонентна система, яка була побудована у 3D-видяді (рис. 16).

Таким чином, проведений комплекс розрахунків у системі SrO – BaO – Al₂O₃ – SiO₂ показав, що для виробництва радіопрозорої кераміки найбільш перспективні області складів знаходяться в тетраедрі SiO₂-BaS₂-SrAS₂-SrS. На основі цих складів можна отримати кераміку цельзіан-славсонітового складу з необхідними для радіопрозорих матеріалів властивостями.

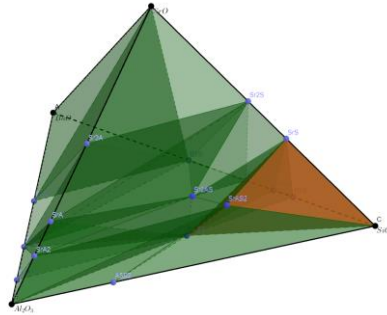


Рис. 16. 3D-модель системи SrO – BaO – Al₂O₃ – SiO₂ та тетраедр для майбутніх композицій

Таблиця 16

Вміст компонентів та температура евтектик тетраедрів у системі SrO – BaO – Al₂O₃ – SiO₂

№	Тетраедр	Вміст компонентів, мол %				Температура евтектики, К
		1	2	3	4	
1	SiO ₂ -BAS ₂ -SrAS ₂ -SrS	48,61	3,44	2,81	45,14	1598
2	SiO ₂ -SrS-BAS ₂ -BS ₂	38,47	31,35	1,23	28,95	1504
3	SiO ₂ -SrAS ₂ -BAS ₂ -A ₃ S ₂	68,78	13,17	15,84	2,21	1763
4	BAS ₂ -B ₂ S ₃ -BS ₂ -SrS	1,7	19,88	43,28	35,15	1532
5	B ₂ S ₃ -BS-BAS ₂ -SrS	24,3	35,36	2,15	38,2	1553
6	Al ₂ O ₃ -A ₃ S ₂ -SrAS ₂ -BAS ₂	29,27	7,98	28,64	34,11	1859
7	Al ₂ O ₃ -Ba ₇ A ₃₂ -BAS ₂ -SrA ₂	21,11	52,43	16,29	10,16	1766
8	Al ₂ O ₃ -SrAS ₂ -BAS ₂ -SrA ₂	27,49	24,81	29,6	18,08	1840
9	BA-BAS ₂ -SrA ₂ -Ba ₇ A ₃₂	26,23	16,16	10,08	47,53	1765
10	SrA ₂ -SrAS ₂ -Sr ₂ AS-BAS ₂	15,91	21,7	36,46	25,93	1823
11	BAS ₂ -Sr ₂ A ₅ -SrA-SrA ₂	27,43	38,36	17,41	16,8	1830
12	BAS ₂ -SrA-SrA ₂ -BA	28,56	17,85	17,46	36,13	1836
13	BAS ₂ -SrS-SrAS ₂ -Sr ₂ AS	10,09	66,06	8,35	15,49	1711
14	Sr ₂ AS-BAS ₂ -SrS-BS	6,35	3,77	46,62	43,27	1607
15	SrS-Sr ₂ AS-Sr ₂ S-BS	47,65	6,71	1,4	44,23	1613
16	Sr ₂ AS-SrA-BA-BAS ₂	31,47	15,23	31,24	22,05	1803
17	BS-BAS ₂ -BA-Sr ₂ AS	58,73	8,84	18,68	13,74	1696
18	BS-B ₂ S ₃ -BA-Sr ₂ AS	59,29	7,66	18,96	14,08	1699
19	BS-B ₂ S ₃ -Sr ₂ AS-Sr ₂ S	67,59	9,61	19,6	3,18	1740
20	Sr ₂ AS-Sr ₂ S-BA-B ₂ S	41,34	5,64	37	16,03	1841
21	BA-SrA-Sr ₂ AS-Sr ₂ S	36,35	17,96	40,17	5,51	1837
22	BA-SrA-Sr ₂ S-Sr ₃ A	43,18	21,66	6,82	28,33	1877
23	Sr ₂ S-Sr ₃ A-BA-B ₂ S	6,75	27,95	41,39	23,91	1875
24	B ₂ S ₃ -BA-B ₃ A-Sr ₃ A	13,94	32,6	35,21	18,26	1812
25	Sr ₂ S-Sr ₃ A-SrO-B ₂ S	3,5	12,18	73,85	10,47	1756
26	B ₃ A-Sr ₃ A-SrO-B ₂ S	13,57	8,65	69,55	8,23	1712
27	B ₂ S ₃ -B ₃ A-SrO-BaO	2,65	2,88	52,47	42,01	1529

ВИСНОВКИ

Стійкість керамічних матеріалів залежить не тільки від їх фазового складу, а також від часу перебування в агресивному середовищі та швидкості їх руху, температури, тиску тощо. Тому для детальшого вивчення процесів, що протікають у кераміці при взаємодії з агресивними середовищами в умовах підвищених температур та тиску, необхідно залучення експериментальних досліджень, що дасть змогу підтвердити або спростувати розрахункові дані.

У результаті проведених термодинамічних та геометро-топологічних розрахунків визначені довжини конод, основні геометро-топологічні характеристики фаз системи, побудовано топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників та здійснено триангуляцію системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$, що дало змогу отримати нові дані стосовно будови її субсолідусної частини. Це дало змогу здійснити дослідження субсолідусної частини системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ як основи для синтезу радіопрозорої кераміки на основі славсоніту та цельзіану.

Досліджено субсолідусну будову чотирикомпонентної системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, яка розбивається на 27 елементарних тетраedrів. Встановлено, що найменшу ступінь асиметрії та найбільший об'єм із вибраними фазами має композиція тетраедра $\text{SiO}_2 - \text{BaS}_2 - \text{SrAS}_2 - \text{SrS}$ (ΔV , % = 81, $K = 2,78$). Фази, що входять до складу вибраного тетраедра, володіють найбільшою вірогідністю існування в системі, що дає змогу розробити технологію для отримання радіопрозорих керамічних матеріалів без спеціальних прийомів для забезпечення високої точності дозування вихідних компонентів.

Результати вивчення будови систем є підґрунтям розробки нових композиційних, армованих та інших виробів, а також удосконалення технологій, які традиційно використовуються. Ці матеріали здатні витримувати одночасну дію термічних та механічних навантажень, що дасть змогу застосовувати їх у виробництві обтічників для літальних апаратів.

АНОТАЦІЯ

У роботі теоретично обґрунтовано можливість створення радіопрозорих керамічних матеріалів на основі системи $\text{SrO} - \text{BaO} -$

$\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Проведений термодинамічний аналіз реакцій утворення цельзіану та славсоніту з використанням технічних продуктів, визначені найбільш вірогідні шляхи їх синтезу. Уточнена субсолідусна будова системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, встановлено, що вона розбивається на 27 елементарних тетраедрів. Надана повна геометро-топологічна характеристика фаз системи та обґрунтована область складів для синтезу радіопрозорої кераміки, яка обмежена фазами SiO_2 , BaSi_2 , SrAl_2Si_2 , SrSi . Означений тетраедр, який містить задані фази цельзіану та славсоніту, має найменший ступінь асиметрії ($K=2,78$) та найбільший об'єм ($\Delta V=81\%$), що забезпечує технологічність складів композицій, що йому належать. Фази, що входять до складу вибраного тетраедра, мають найбільшу вірогідність існування в системі, що дає змогу розробити технологію для отримання радіопрозорої керамічних матеріалів без спеціальних прийомів для забезпечення високої точності дозування вихідних компонентів. Результати вивчення будови систем є підґрунтям розробки нових композиційних, армованих та інших виробів, а також удосконалення сучасних технологій, які традиційно використовуються. Ці матеріали здатні витримувати одночасну дію термічних та механічних навантажень, що дасть змогу застосовувати їх у виробництві об'єктивів для літальних апаратів.

Література

1. Торопов Н.А., Галахов Ф.Я., Бондарь И.А. К вопросу о строении системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *ДАН СССР*. 1953. Т. 89. № 1. С. 89–97.
2. Торопов Н.А., Галахов Ф.Я. Диаграмма состояния системы $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Изд-во АН СССР. Отдел химических наук, 1955. Т. 3. № 1. С. 189–203.
3. Thomas R.H. Phase diagram of the system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *J. Amer. Ceram. Soc.* 1950. Vol. 33. № 2. P. 36–42.
4. Foster W.R., Lin H.C. Studies in the system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: The Binary System Celsian-Silica. *Amer. Journ. Sci.* 1969. Vol. 267 A. P. 134–143.
5. Lin H.C., Foster W.R. Phase in system $\text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Amer. Mineralogist*. 1969. Vol. 53. № 1–2. P. 134–139.

6. Lin H.C., Foster W.R. Studies in the system BaO – Al₂O₃ – SiO₂: The Ternary System Sanbornite – Celsian – Silica. *J.Amer. Ceram. Soc.* 1970. Vol. 53. № 11. P. 595–598.

7. Semler C.E., Foster W.R. Studies in the system BaO – Al₂O₃ – SiO₂: The System Celsian – Silica – Alumina. *J.Amer. Ceram. Soc.* 1970. Vol. 53. №11. P. 134 – 143.

8. Levin E.M., McMurdie H.F. Phase Diagram for Ceramists. Westerville. OH: The Am. Ceram. Soc., 1988. Vol. III. 513 p.

9. Масленникова Г.Н., Харитонов Ф.Я., Дубов И.В. Расчеты в технологии керамики. Москва : Стройиздат, 1984. 200 с.

10. Бабушкин В.И., Матеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. Москва : Стройиздат, 1986. 408 с.

11. Балкевич В.Л. Техническая керамика: учебное пособие для ВТУЗов. 2-е изд., перераб. и доп. Москва : Стройиздат, 1984. 256 с.

12. Тараненкова В.В. Методика розрахунку стандартних ентальпій утво– рення складних кисневих неорганічних сполук. *XIII наук. конф. «Львівські хімічні читання – 2011»*, Львів, 28–31 травня 2011 р. Львів : ЛНУ ім. І. Франка, 2011. С. 46.

13. Вуд Д., Фрейзер Л. Термодинамика для геологов. Москва : Мир, 1981. 180 с.

14. Ландия Н.А. Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неор– ганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси : Издательство АН ГрузССР, 1962. 223 с.

15. Sung Y.-M., Kwak W.-C. Influence of various heating procedures on the sintered density of Sr-celsian glass-ceramic. *Journal of Materials Science Letters*. 2002. Vol 21. № 11. P. 841–843.

16. Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н. Строение системы SrO – Al₂O₃ – Sr₂O₃ в области субсолидуса. *Вісн. Донбас. нац. акад. будівництва та архітектури*. Вип. 2013-4 (102) «Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства». Макіївка : ДонНАБА, 2013. С. 102–108.

17. Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В. Анализ твердофазовых реакций в системе SrO – Al₂O₃ – SiO₂. *Керамика: наука и жизнь*. 2015. № 1 (26). С. 49–56.

18. Розрахунок термодинамічних констант стронцієвого польового шпату / А.В. Захаров, Р.В. Кривобок, Г.В. Лісачук та ін. *Інформаційні технології: наука, техніка, технологія, освіта, здоров'я : XXIII Міжнар. наук.-практ. конф.*, Харків, 20–22 травня

2015 р. / за ред. проф. Сокола Є.І. : тези доп. Харків : НТУ «ХП», 2015. Ч. II. С. 211.

19. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе : монография. Харків : НТУ «ХПИ», 2006. 280 с.

20. Dear P.S. Studies in the system $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Bull. Virginia Polytechn. Inst.* 1957. № 6. С. 50.

21. Dear P.S. Phase in system $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Bull. Virginia Polytechn. Inst.* 1957. № 11. С. 50.

22. Dear P.S. Phase diagram of the system $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. *Bull. Virginia Polytechn. Inst.* 1964. № 10. С. 56.

23. Shukla A. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. *Genie metallurgique*. 2012. № 1. 349 p.

24. Appendino P., Appendino-Montorsi M. Studies in the system $\text{BaO}-\text{SrO}-\text{SiO}_2$. *Annali di Chimica (Roma)*. 1969. № 8–9. С. 59.

25. Штейнберг Ю.Г. Стронциевые глазури. Изд. 2-е. Москва-Ленинград : Стройиздат, 1967. 174 с.

26. The American Ceramic Society and the National Institute of Standards and Technology: Phase Equilibria Diagrams Online Database (NIST Standard Reference Database 31). USA, 2020.

27. The Materials Project: A materials genome approach to accelerating materials innovation / A. Jain, S. Ong, G. Hautier and others. *APL Materials*. 2013. № 1.

28. Корогодская А.Н., Шабанова Г.Н. Термодинамическая база данных огнеупорных алюминатов стронция. *Збірник наукових праць ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А.С. Березного»*. 2012. № 112. С. 208–213.

29. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. Москва : Бинум. Лаборатория знаний, 2008. 608 с.

30. Огнеупорные цементы на основе композиций многокомпонентных цирконийсодержащих систем : монография / Г. Н. Шабанова, Я. Н. Питак, В. В. Тараненкова и др. Харків : Издатель Рожко С.Г., 2016. 247 с.

31. Huntelaar M.E., Cordfunke E.H.P., Scheele A. Phase relations in the $\text{SrO}-\text{SiO}_2-\text{ZrO}_2$ system I. The system $\text{SrO}-\text{SiO}_2$. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol. 191. Issue 1. 1993. P. 87–90.

32. Химический энциклопедический словарь / Под ред. Кнунянц И.Л. Москва : Советская энциклопедия, 1983. 547 с.

33. Дейнека В.В., Шабанова Г.Н. Оценка температур и составов эвтектик в области $\text{Ba}_3\text{Fe}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{Fe}_2\text{O}_5 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ системы $\text{CaO} - \text{BaO} - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Вестник Нац. техн. ун-та «ХПИ». Темат. вып.: Химия, химическая технология и экология. 2008. № 41. С. 117–121.

Information about the authors:

Lisachuk Georgiy Viktorovych,

Doctor of Engineering,

Head of Scientific and Research Part,

Professor at the Department of Technology of Ceramics, Refractories,

Glass and Enamels

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

2, Кyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Kryvobok Ruslan Viktorovych,

Candidate of Technical Sciences,

Deputy Head of Scientific and Research Part,

Senior Researcher at the Department of Technology of Ceramics,

Refractories, Glass and Enamels

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

2, Кyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Chefranov Evhen Viktorovych,

Candidate of Technical Sciences,

Deputy Head of Scientific and Research Part

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

2, Кyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine

Voloshchuk Valentyna Vasylivna,

Postgraduate Student at the Department of Technology of Ceramics,

Refractories, Glass and Enamels

National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”

2, Кyrpychova str., Kharkiv, 61002, Ukraine