

Р. В. Кривобок, к. техн. н., доцент, Я. М. Пітак, д. техн. н., професор,
О. Ю. Федоренко, д. техн. н., професор, В. В. Волощук, д-р філософії,
Є. В. Чефранов, д-р філософії, О. О. Гребенюк, аспірант, О. Р. Тимченко, аспірант

ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙ ОБМІНУ В СИСТЕМІ $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: цельзіан, славсоніт, тверді розчини, реакції обміну, термодинаміка, ентальпія, ентропія, вільна енергія Гіббса.

Вступ. Наукові дослідження в галузі нанотехнологій і композитних матеріалів дозволяють розробляти нові типи радіопрозорих матеріалів з покращеними характеристиками – легкі, міцні, з високою тепловою стійкістю. Такі матеріали стають більш доступними та можуть використовуватися в широкому спектрі галузей. Розвиток радіопрозорих матеріалів в Україні має значний потенціал завдяки науково-дослідним центрам та інститутам, що зосереджуються на матеріалознавстві та прикладних науках.

Неорганічні радіопрозорі матеріали відзначаються рівномірністю властивостей, здатністю витримувати високі температури та зберігати стабільні електрофізичні та електродинамічні параметри в широкому спектрі радіочастот. Водночас, значна частина наявних радіопрозорих керамічних матеріалів (кварцові, високоглиноземні, цирконієві, нітридні, боридні тощо) за сукупністю експлуатаційних характеристик, необхідних для тривалої та ефективної роботи виробів, не відповідає вимогам виробників аерокосмічної техніки та вирізняються низкою недоліків, зокрема високою вартістю сировинних матеріалів та складною багатостадійною технологією виробництва, що вимагає високотемпературної обробки [1–4].

Відомо, що керамічні матеріали на основі композицій системи $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ володіють низькими значеннями показників діелектричних властивостей та є надзвичайно перспективними в різних галузях, де має місце висока пропускна здатність для електромагнітних хвиль без значних втрат. Так, тверді розчини $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ є привабливими: як керамічні композитні матриці для використання в конструкціях, що експлуатуються за умов високих температур; керамічні компоненти в сучасних газотурбінних двигунах; елементи авіаційної техніки тощо [4–9].

В попередніх дослідженнях вченими [10,11] встановлена можливість протікання спряжених реакцій в системі $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, що в окремих випадках призводить до перебудови конод. Дані проведених термодинамічних розрахунків підтверджують, що до 1200 К фаза Ba_2SiO_4 не реагує з фазою $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, проте в інтервалі температур 1200-1700 К реакція стає термодинамічно можливою з утворенням комбінації фаз $\text{BaSiO}_3 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (“заповнений контур”), що слід враховувати при подальшому дослідженні субсолідусної будови системи.

Основна частина. Під час вивчення багатокомпонентних оксидних систем варто враховувати можливість протікання реакцій обміну [12] у вигляді $\text{AX}+\text{BY} = \text{AY}+\text{BX}$ або $\text{aA}+\text{bB} = \text{cC}+\text{dD}$. В технології отримання твердих матеріалів, таких як кераміка чи вогнетриви, суттєве значення має субсолідусна будова багатокомпонентних систем, у яких немає (чи присутні незначні) обмінних реакцій, а також визначення їх

температурних меж. Процеси перебудови конод в системі є непрогнозованими та потребують щоразу проведення спеціального аналізу, який суттєво ускладнює пошук елементарних комбінацій фаз та інколи робить їх умовними. Тим не менш, на даний час це єдиний шлях дослідження субсолідусної будови багатокомпонентних оксидних систем, який може надавати актуальні прикладні результати.

В даному випадку була розглянута можливість протікання реакцій типу $aA + bB = cC + dD$ в межах концентраційного тетраедру $SrO - BaO - Al_2O_3 - SiO_2$. Основні сполуки та їх композиції в системі переважно застосовують при отриманні матеріалів зі спеціальними властивостями, зокрема для розробки засобів радіоспостереження в авіаційній техніці, як захист антенних пристроїв від впливу зовнішніх факторів тощо [13,14].

Спочатку для визначення можливості перебігу реакцій обміну в системі $SrO - BaO - Al_2O_3 - SiO_2$ необхідно встановити її субсолідусну будову. Першим етапом дослідження є встановлення співіснуючих фаз і визначення температурних границь можливих реакцій в системі. Для встановлення температурних границь протікання реакцій застосовували термодинамічний метод аналізу.

Для виявлення співіснування фаз та будови окремих областей системи був проведений термодинамічний аналіз цих реакцій з використанням термодинамічних констант, наведених в табл. 1 [15,16].

Розрахунки вільної енергії Гіббса для реакцій проводили за методикою наведеною нижче.

- 1) Визначаємо ентальпію реакції при 298 К за такою формулою:

$$\Delta H_{298p}^0 = \sum \Delta H_{298}^0 \text{ продуктів} - \sum \Delta H_{298}^0 \text{ вихідних речовин}, \quad (1)$$

де $\sum \Delta H_{298}^0$ продуктів – сума продуктів реакції, кДж; $\sum \Delta H_{298}^0$ вихідних речовин – сума вихідних речовин, кДж.

- 2) Визначаємо ентропію реакції при 298 К за формулою

$$\Delta S_{298p}^0 = \sum \Delta S_{298}^0 \text{ продуктів} - \sum \Delta S_{298}^0 \text{ вихідних речовин}, \quad (2)$$

де $\sum \Delta S_{298}^0$ продуктів – сума продуктів реакції, Дж; $\sum \Delta S_{298}^0$ вихідних речовин – сума вихідних речовин, Дж.

- 3) Визначаємо коефіцієнти рівняння залежності теплоємності від температури реакції, виражаючи його у вигляді $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^2$:

$$\Delta C_{p298}^0 = \sum \Delta C_{p298}^0 \text{ продуктів} - \sum \Delta C_{p298}^0 \text{ вихідних речовин}, \quad (3)$$

де $\sum \Delta C_{p298}^0$ продуктів – сума коефіцієнтів продуктів реакції; $\sum \Delta C_{p298}^0$ вихідних речовин – сума коефіцієнтів вихідних речовин.

- 4) Підставляємо значення ΔH_{298}^0 і $\Delta C_p = f(T)$ у формулу для визначення ΔH_T^0 :

$$\Delta H_T^0 = \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT. \quad (4)$$

де ΔH_{298p}^0 – ентальпія реакції при 298 К; $\Delta C_p = f(T)$ – залежність теплоємності від температури реакції.

- 5) Знаючи ΔS_{298}^0 і $\Delta C_p = f(T)$, визначаємо ΔS_T^0 за формулою

Таблиця 1 – Вихідні термодинамічні константи [15–17]

Сполука	$\Delta H, \text{кДж}$	$\Delta S, \text{Дж}$	$C_p = a + bT + cT^{(2)} + dT^2 + eT^3 + fT^{(-1)} + gT^{0.5}$							
			a	b	c	d	e	f	g	Діапа- зон, К
SrO	-592,142	53,58	47,46	0,00614	-380000	0	0	0	0	298-2703
BaO	-548,104	72,069	59,418	0,00818	-156351	0	0	-3762	-0,216	298-2286
Al ₂ O ₃	-1675,61	50,92	114,77	0,0128	-3544000	0	0	0	0	
(β -Q) SiO ₂	-911,07	41,48	46,94	0,03431	-1130000	0	0	0	0	298-848
(α -Q)SiO ₂	-911,04758	41,868	60,33178 8	0,00812	0	0	0	0	0	848-2000
	dH(trans)=1,21417 (при 848K)									
(α -T)SiO ₂	-906,4422	43,54272	57,10795 2	0,01105	0	0	0	0	0	390-2000
SrA ₂	-4035	181	271,77	0,0388	-7157450	0	-2·10 ⁻⁹	0	0	298-2139
SrA(LT)	-2349,245	124	158	0,031	-3813450	0	-8·10 ⁻⁹	0	0	298-932
SrA(HT)(932K +)	dH(trans)=2(при 932K)	dS(trans)=2,146(при 932K)	157	0,026	-3613450	0	-2·10 ⁻⁹	0	0	932-3000
Sr ₃ A	-3545,865	249	252,12	0,03828	-4373450	0	-2·10 ⁻⁹	0	0	298-2055
B ₃ A	-3504,317	280	256,836	0,04836	-312702	0	0	-7524	-0,432	298-1877
BA(LT)	-2324,178	158	170,5	0,022	-5613450	0	0	0	0	298,15- 600
Ba(HT)(600K +)	dH(trans)=1,4(при 600K)	dS(trans)=2,5(при 600K)	138	0,032	0	0	0	0	0	600-2500
SrS	-1632	95,6	104	0,026	-2113450	0	-100·10 ⁻⁹	0	0	298-2273
Sr ₂ S(LT)	-2304	155,6	156	0,0235	-2718797	1,40· 10 ⁻⁵	-5,4·10 ⁻⁹	0	0	298-2400
Sr ₂ S(HT)(1973 K+)	dH(trans)=4,277(при 1973K)		217,92							2400- 2673
B ₂ S	-2292,422	176,146	153,553	0,043	-2790728	0	0	0	0	298-1973
B ₂ S ₃	-4173,22	260,45	259,656	0,11929	-3702702	0	0	-7524	-0,432	298-1731
BS	-1617,258	108,784	100,249	0,0387	-1959786	0	0	0	0	298-2473
BAS ₂ (LT)	-4244 3	246,5	261,05	0,0664	-5256000	0	0	0	0	298-712
BAS ₂ (LT*)(71 2K+)			234	0,108	-250000	0	0	0	0	712-2200
BAS ₂ (HT)(186 3K+)	dH(trans)=100Дж(при 1590K)		261,05	0,0664	-5256000	0	0	0	0	298-2036
SrAS ₂ (LT)	-4248	209,854	269,59	0,05784	-5833000	0	0	0	0	298-712
SrAS ₂ (HT)(71 2K+)			256,21	0,08756	-6184000	0	0	0	0	712-1927
Sr ₂ AS	-3989,732	235,7	261	0,052	-5726900	0	-10 ⁻⁹	0	0	298-1977
BS ₂	-2543,2	153,4	153,298	0,0768	-2416351	0	0	-7524	-0,432	298-1710

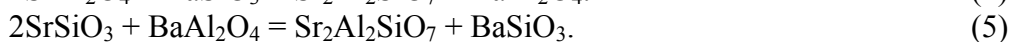
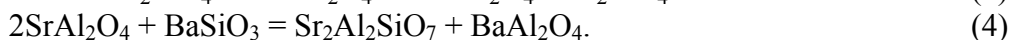
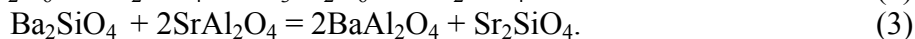
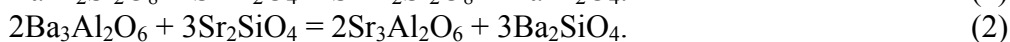
$$\Delta S_T^0 = \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT. \quad (5)$$

де ΔS_{298}^0 – ентропія реакції при 298 К; $\Delta C_p = f(T)$ – залежність теплоємності від температури реакції

6) Знаючи ΔH_T^0 і ΔS_T^0 , визначаємо ΔG_T^0 за формулою

$$\Delta G_T^0 = \Delta H_T^0 - T\Delta S_T^0. \quad (6)$$

Розгляд субсолідусної будови системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$, наведеної в роботах [18, 19] показав, що має місце низка реакцій обміну типу $aA + bB = cC + dD$:



Залежність ΔG_T^0 від температури для реакції (1) наведена на рис. 1.

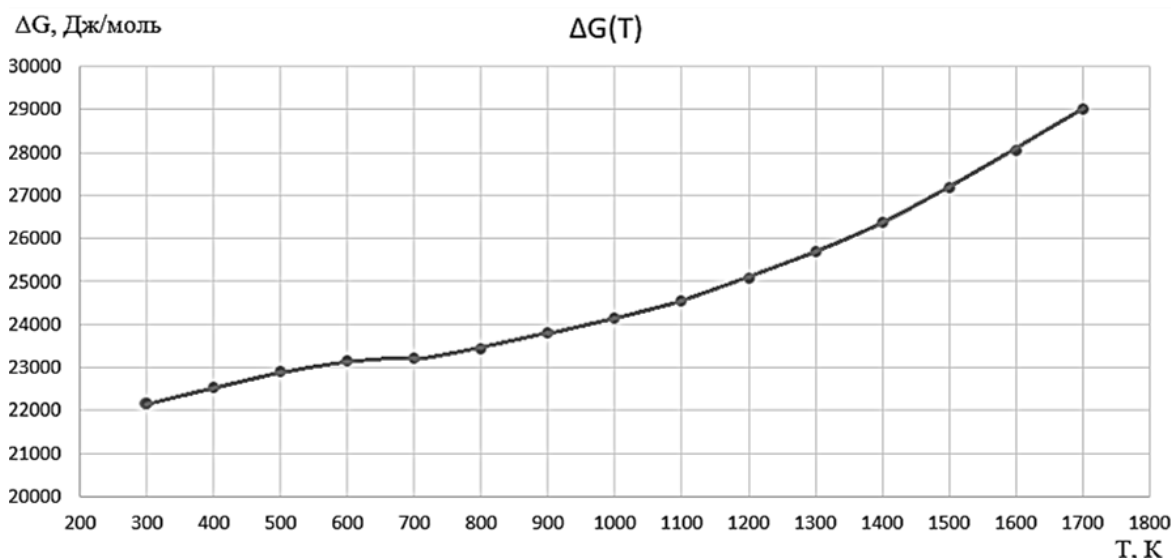


Рисунок 1 – Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакції $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{SrAl}_2\text{O}_4 = \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$

З рис. 3.9 видно що $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ не реагує з SrAl_2O_4 в інтервалі температур 300...1700 К. Тоді область системи $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ розбивається на 2 елементарні трикутники (рис. 2): $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ і $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$.

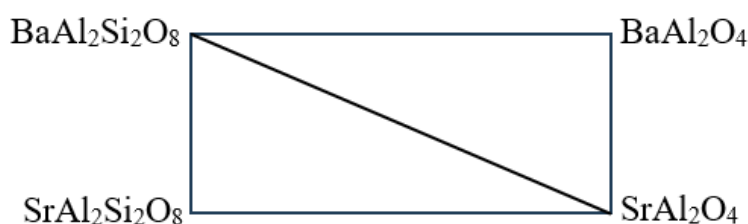


Рисунок 2 – Елементарні трикутники області $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакції (2) наведена на рис. 3, з якого виходить, що в інтервалі температур 300...1700 К $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ реагує з Sr_2SiO_4 з утворенням комбінації фаз $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$. При цьому область системи $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4 - \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ розбивається на два елементарні трикутники (рис. 4).

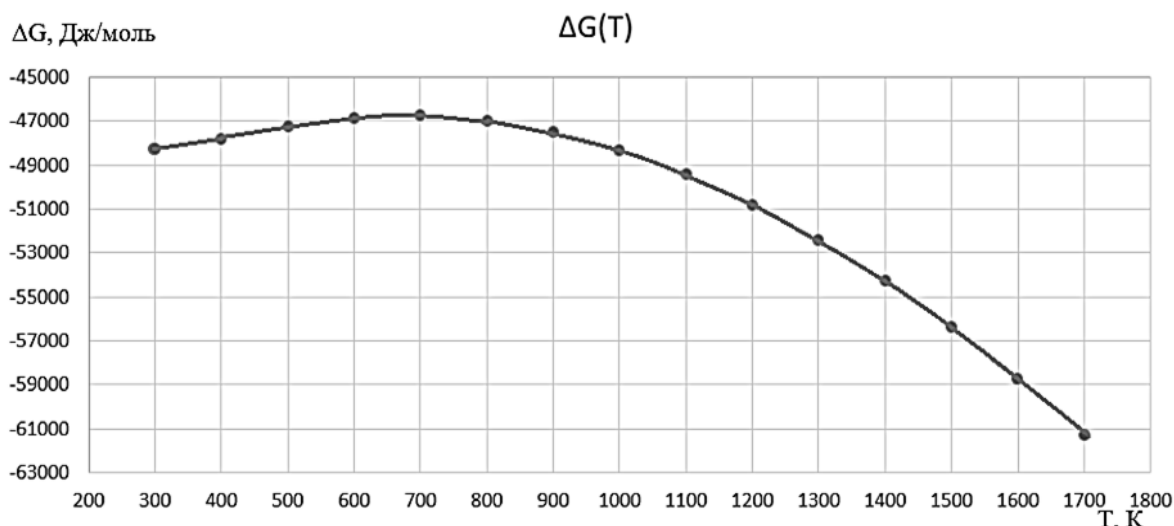


Рисунок 3 – Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакції $2\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 3\text{Sr}_2\text{SiO}_4 = 2\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 + 3\text{Ba}_2\text{SiO}_4$

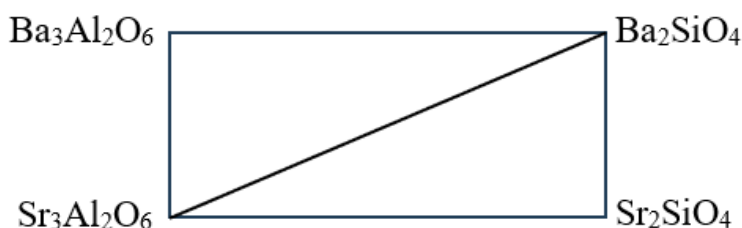


Рисунок 4 – Елементарні трикутники області $\text{Ba}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4 - \text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$ системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в інтервалі температур 300...1700 К

З температурної залежності вільної енергії Гіббса для реакції (3), наведеної на рис. 5. Видно, що в інтервалі температур 300...875 К Ba_2SiO_4 не реагує з SrAl_2O_4 .

Стабільною є комбінація фаз $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4$. При цьому область системи $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$ розбивається на два елементарні трикутники: $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ і $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$ (рис. 6 а).

В інтервалі температур 875...1700 К фаза Ba_2SiO_4 реагує зі SrAl_2O_4 з утворенням стабільної комбінації фаз $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$. Має місце перебудова конод і область системи $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$ розбивається на два елементарні трикутники: $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$ та $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$ (рис. 6 б).

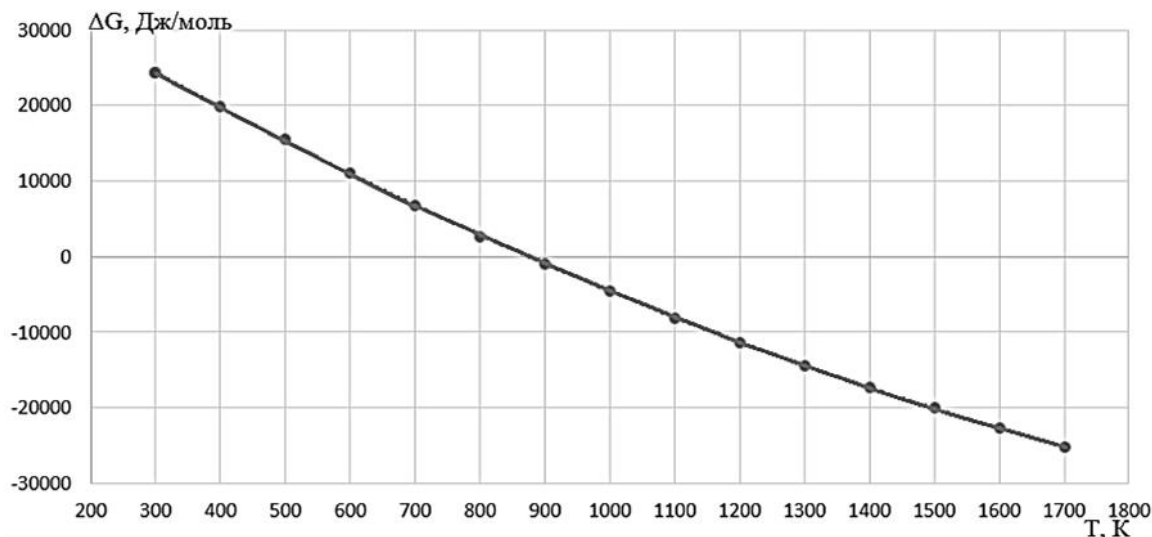


Рисунок 5 – Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакції $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SrAl}_2\text{O}_4 = 2\text{BaAl}_2\text{O}_4 + \text{Sr}_2\text{SiO}_4$

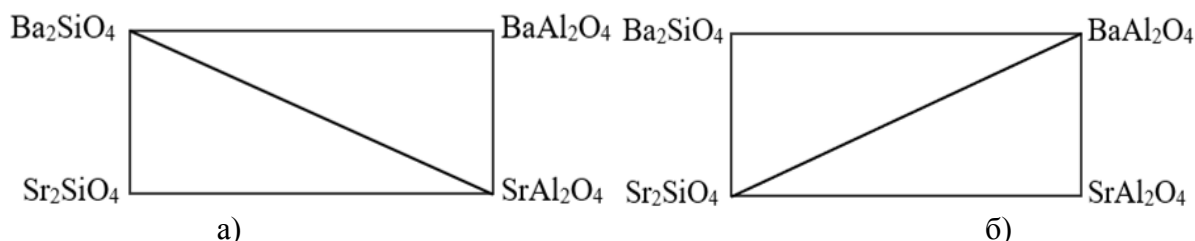


Рисунок 6 – Елементарні трикутники області $\text{Ba}_2\text{SiO}_4 - \text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$ системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в інтервалі температур 300...875 К (а), в інтервалі температур 875...1700 К (б)

Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакції (4) наведена на рис. 7, з якого видно, що в інтервалі температур 300...1700 К фаза SrAl_2O_4 реагує з BaSiO_3 . Стабільною є комбінація фаз $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$.

При цьому область системи $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{BaSiO}_3 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ також розбивається на два елементарні трикутники (рис. 8): $\text{SrAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$ і $\text{BaSiO}_3 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaAl}_2\text{O}_4$.

Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакції (5) наведена на рис. 9. Відзначено, що в інтервалі температур 300–1700 К фаза SrSiO_3 реагує з BaAl_2O_4 . Стабільною є комбінація фаз $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaSiO}_3$. При цьому область системи $\text{SrSiO}_3 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaSiO}_3$ розбивається на 2 елементарні трикутники (рис. 10): $\text{SrSiO}_3 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaSiO}_3$ та $\text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaSiO}_3$. Таким чином,

термодинамічний аналіз можливих обмінних реакцій в системі $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ показав імовірність протікання п'яти реакцій типу $aA + bB = cC + dD$.

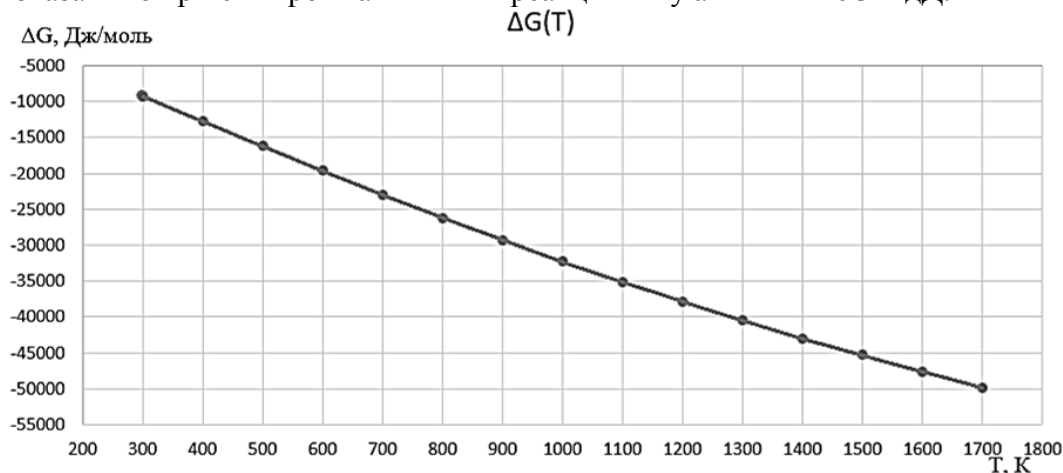


Рисунок 7 – Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакції $2\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{BaSiO}_3 = \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$

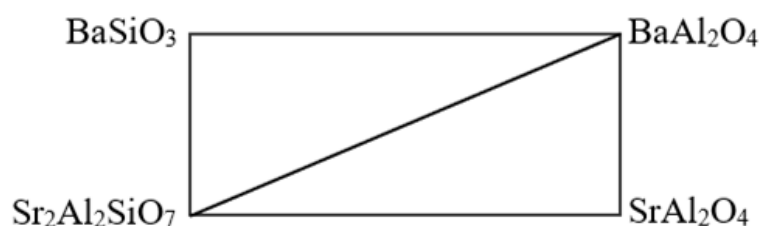


Рисунок 8 – Елементарні трикутники області $\text{SrAl}_2\text{O}_4 + \text{BaSiO}_3 = \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + \text{BaAl}_2\text{O}_4$ системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в інтервалі температур 300...1700 К

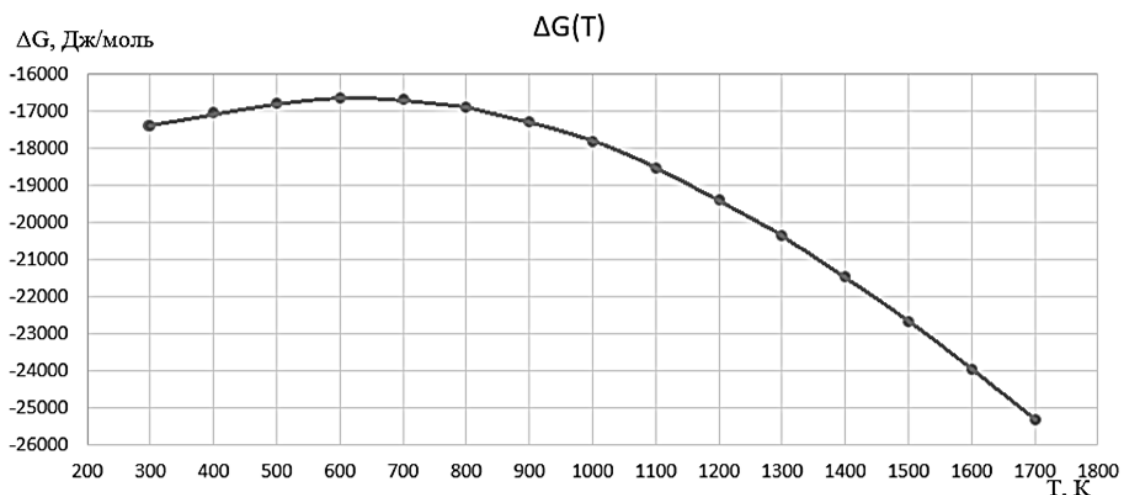


Рисунок 9 – Залежність вільної енергії Гіббса від температури для реакції $2\text{SrSiO}_3 + \text{BaAl}_2\text{O}_4 = \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 + \text{BaSiO}_3$

В інтервалі температур 300...1700 К встановлено існування наступних конод: $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{O}_4$, $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$, $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$. В інтервалі 300...800 К фаза $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ реагує з Sr_2SiO_4 з утворенням комбінації фаз $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - 2\text{SrSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ («заповнений трикутник»). Підтверджено існування комбінації фаз $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - 2\text{SrSiO}_3 - \text{BaSiO}_3$ («заповнений трикутник») в інтервалі температур 300...1700 К.

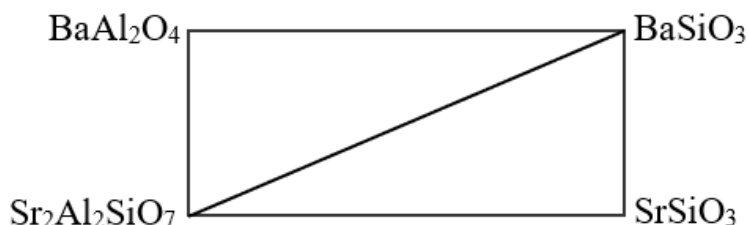


Рисунок 10 – Елементарні трикутники області $\text{SrSiO}_3 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7 - \text{BaSiO}_3$ системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ в інтервалі температур 300...1700 К

Розрахунки також підтверджують, що до $T = 1200$ К Ba_2SiO_4 не реагує з $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, а в інтервалі температур 1200...1700 К реакція термодинамічно можлива з утворенням комбінації фаз $\text{BaSiO}_3 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ («заповнений контур»). Наведені дані слід враховувати в подальшому при розгляді субсолідусної будови системи $\text{SrO} - \text{BaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$.

Висновки. За результатами проведених теоретичних досліджень встановлено, що в багатокомпонентній системі $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ існує можливість протікання п'яти реакцій типу $aA+bB = cC+dD$. В свою чергу в інтервалі температур 300...1700 К встановлено існування наступних конод: $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{O}_4$ та $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$. Виявлено, що в температурному інтервалі 800...1700 К присутня конода $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{Sr}_2\text{SiO}_4$, при цьому в межах 300...800 К фаза $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ реагує з фазою Sr_2SiO_4 з утворенням комбінації фаз «заповнений трикутник» – $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7-2\text{SrSiO}_3-\text{BaSiO}_3$.

За даними термодинамічних розрахунків підтверджено, що за температури нижче 1200 К фаза Ba_2SiO_4 не реагує з фазою $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, однак в температурному інтервалі 1200...1700 К реакція стає термодинамічно можливою та утворює комбінацію фаз «заповнений контур» – $\text{BaSiO}_3 - \text{BaAl}_2\text{O}_4 - \text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$.

Отримані нові дані щодо протікання реакцій обміну в системі $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ стануть підґрунтям для подальшого вивчення її субсолідусної будови.

Подяка. Дослідження здійснювались за рахунок грантової підтримки Національного фонду досліджень України в рамках проєкту 2023.04/0117 «Технологія виготовлення керамічних радіопрозорих вікон для антенно-хвильових систем сучасної радіоактивної ракетної техніки».

Література

1. Radio-transparent ceramic materials of spodumene cordierite composition / Zaichuk A.V., Amelina A.A., Karasik Y.V., Khomenko Y.S., Lementareva V.A., Saltykov D.Yu. // Functional Materials. – 2019. – Vol. 26. – No. 1. – P. 174–181.

2. Quartz ceramics modified by nanodispersed silica additive / Khomenko E.S., Zaichuk A.V., Karasik E.V., Kunitsa A.A. // *Funct. Mater.* – 2018. – Vol. 25. – No. 3. – P. 613–618.
3. Pressureless sintering of high performance silicon nitride ceramics at 1620 °C / Chunxi L., Yaxiang Z., Tengfei D. // *Ceramics International.* – 2021. – Vol. 47. – Iss. 20. – P. 29371–29378.
4. Solid state reaction synthesis of $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{AlSi}_2\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic composites from mechanically activated precursor mixtures / Ramos-ramírez M.V., López-cuevas J., Rodríguez-galicia J.L., Rendón-angeles J.C. // *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 2014. – Vol. 53 (3). – P. 121–132.
5. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // *International Materials Reviews.* – 2015. – Vol. 60. – No. 7. – P. 392–412.
6. Bansal N.P. Handbook of ceramic composites. Springer, 2004. – 564 p.
7. Electrodinamic characteristics of ceramics based on $\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system in microwave range / Grygoruk V.I., Oliynyk V.V., Launets V.L., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Karputin B.A. // *Journal of Nano- and Electronic Physics.* – 2017. – Vol.9. – No. 5. – Art. No. 05014.
8. Дослідження впливу технологічних параметрів на властивості цельзіан-славсонітової кераміки / Пітак Я.М., Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Волощук В.В., Чефранов Є.В., Майстат М.С. // *Наукові дослідження з вогнетривів та технічної кераміки. Збірник наукових праць.* – 2019. – № 119. – С. 82–88.
9. Науково-технічні підходи до вирішення актуальних проблем розбудови сектору безпеки і оборони: колективна монографія / за заг. ред. проф. А.П. Марченка. – Одеса: Видавничий дім «Гельветика». – 2021. – 324 с.
10. Theoretical prerequisites for creation of radio transparent ceramic materials based on the system $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / G.V. Lisachuk, R.V. Kryvobok, E.V. Chefranov, V.V. Voloshchuk // *Achievements of Ukraine and the EU in ecology, biology, chemistry, geography and agricultural sciences: Collective monograph.* – Riga, Latvia: “Baltija Publishing”. – 2021. – Vol. 2. – P. 282–318.
11. Спряжені реакції в багатокомпонентній системі $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / Кривобок Р.В., Пітак Я.М., Лісачук Г.В., Волощук В.В., Гребенюк О.О., Кудій М.О., Баглай В.Ю. // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii.* – 2024. – No. 5. – P. 138–145.
12. Бережний А.С. Фізико-хімічні системи тугоплавких, неметалічних і силікатних матеріалів: Навчальний посібник / А.С. Бережний, Я.М. Пітак, О.Д. Пономаренко, Н.П. Соболев. – К.: НМК ВО, 1992. – 172 с.
13. Dielectric and mechanical properties of hypersonic radome materials and metamaterial design: A review / Taylor Kenion, Ni Yang, Chengying Xu // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2022. – Vol.42. – № 1. – P. 1–17.
14. High temperature ceramic radomes (HTCR) – A review / Abanti Nag, R. Ramachandra Rao, P.K. Panda. // *Ceramics International.* – 2021. – Vol. 47. – № 15. – P. 20793–20806.
15. Adarsh Shukla. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. – Montreal. – 2012. – 349 p.
16. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах: навч. посіб.: у 2 ч. / НТУ «ХПІ». Харків: «Підручник НТУ «ХПІ»», 2015. Ч. 2: Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ / за ред. М.І. Рищенко. – 336 с.

17. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosian O.P. Thermodynamics of silicates / translate B.N. Frenkel, V.A. Terentyev. Springer Berlin Heidelberg. – 2011. – 459 p.
18. Thermodynamic analysis of solid phase reactions in $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system / Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Fedorenko E.Y., Zakharov A.V., Prytkina M.S. // Functional Materials. – 2016. – Vol. 23. – No 1. – P. 71–74.
19. Чефранов Є.В. Радіопрозорі керамічні матеріали на основі системи $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: дис. ...канд. техн. наук. Харків, 2020. – 199 с.

Bibliography (transliterated)

1. Radio-transparent ceramic materials of spodumene cordierite composition / Zaichuk A.V., Amelina A.A., Karasik Y.V., Khomenko Y.S., Lementareva V.A., Saltykov D.Yu. // Functional Materials. – 2019. – Vol. 26. – No. 1. – P. 174–181.
2. Quartz ceramics modified by nanodispersed silica additive / Khomenko E.S., Zaichuk A.V., Karasik E.V., Kunitsa A.A. // Funct. Mater. – 2018. – Vol. 25. – No. 3. – P. 613–618.
3. Pressureless sintering of high performance silicon nitride ceramics at 1620 °C / Chunxi L., Yaxiang Z., Tengfei D. // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – Iss. 20. – P. 29371–29378.
4. Solid state reaction synthesis of $\text{Ba}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{AlSi}_2\text{O}_8 - \text{Al}_2\text{O}_3$ ceramic composites from mechanically activated precursor mixtures / Ramos-ramírez M.V., López-cuevas J., Rodríguez-galicia J.L., Rendón-angeles J.C. // Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2014. – Vol. 53 (3). – P. 121–132.
5. Sebastian M.T., Ubic R., Jantunen H. Low-loss dielectric ceramic materials and their properties // International Materials Reviews. 2015. – Vol.60. – No. 7. – P. 392–412.
6. Bansal N.P. Handbook of ceramic composites. Springer, 2004. – 564 p.
7. Electrodinamic characteristics of ceramics based on $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system in microwave range / Grygoruk V.I., Oliynyk V.V., Launets V.L., Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Karputin B.A. // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – Vol.9. – No. 5. – Art. No. 05014.
8. Doslidzhennia vplyvu tekhnolohichnykh parametriv na vlastyvosti tselzian-slavsonitovoi keramiky / Pitak Ya.M., Lisachuk H.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Voloshchuk V.V., Chefranov Ye.V., Maistat M.S. // Naukovi doslidzhennia z vohnetryviv ta tekhnichnoi keramiky. Zbirnyk naukovykh prats. – 2019. – № 119. – P. 82–88.
9. Naukovo-tekhnichni pidkhody do vyrishennia aktualnykh problem rozbudovy sektoru bezpeky i oborony: kolektyvna monohrafiia / za zah. red. prof. A.P. Marchenka. – Odesa: Vydavnychiy dim «Helyetyka». – 2021. – 324 p.
10. Theoretical prerequisites for creation of radio transparent ceramic materials based on the system $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ / G.V. Lisachuk, R.V. Kryvobok, E.V. Chefranov, V.V. Voloshchuk // Achievements of Ukraine and the EU in ecology, biology, chemistry, geography and agricultural sciences: Collective monograph. – Riga, Latvia: “Baltija Publishing”. – 2021. – Vol. 2. – P. 282–318.
11. Спризнені реакції в багатокomпонентній системі $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ / Kryvobok R.V., Pitak Ya.M., Lisachuk H.V., Voloshchuk V.V., Hrebenuk O.O., Kudii M.O., Bahlai V.Iu. // Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii. – 2024. – No. 5. – P. 138–145.
12. Berezhnyi A.S. Fyzyko-khimichni systemy tuhoplavkykh, nemetalichnykh i sylikatnykh materialiv: Navchalnyi posibnyk / A.S. Berezhnyi, Ya.M. Pitak, O.D. Ponomarenko, N.P. Sobol. – K.: NMK VO, 1992. – 172 p.

13. Dielectric and mechanical properties of hypersonic radome materials and metamaterial design: A review / Taylor Kenion, Ni Yang, Chengying Xu // Journal of the European Ceramic Society. – 2022. – Vol.42. – № 1. – P. 1–17.
14. High temperature ceramic radomes (HTCR) – A review / Abanti Nag, R. Ramachandra Rao, P.K. Panda. // Ceramics International. – 2021. – Vol. 47. – № 15. – P. 20793–20806.
15. Adarsh Shukla. Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. – Montreal. – 2012. – 349 p.
16. Khimichna tekhnologhiia tuhoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv u prykladakh i zadachakh: navch. posib.: u 2 ch. / NTU «KhPI». Kharkiv: «Pidruchnyk NTU «KhPI»», 2015. Ch. 2: Fizyko-khimichni systemy, fazovi rivnovahy, termodynamika, resurso-ta enerhozberezhennia v tekhnologii TNSM / za red. M.I. Ryshchenka. – 336 p.
17. Babushkin V.I., Matveev G.M., Mchedlov-Petrosian O.P. Thermodynamics of silicates / translate B.N. Frenkel, V.A. Terentyev. Springer Berlin Heidelberg. – 2011. – 459 p.
18. Thermodynamic analysis of solid phase reactions in $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ system / Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Fedorenko E.Y., Zakharov A.V., Prytkina M.S. // Functional Materials. – 2016. – Vol. 23. – No 1. – P. 71–74.
19. Chefranov Ye.V. Radioprozori keramichni materialy na osnovi systemy $\text{BaO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$: dys. ...kand. tekhn. nauk. Kharkiv, 2020. 199 p.

УДК 666.651

Р. В. Кривобок, к. техн. н., доцент, Я. М. Пітак, д. техн. н., професор,
О. Ю. Федоренко, д. техн. н., професор, В. В. Волощук, д-р філософії,
Є. В. Чефранов, д-р філософії, О. О. Гребенюк, аспірант, О. Р. Тимченко, аспірант

ВИВЧЕННЯ РЕАКЦІЙ ОБМІНУ В СИСТЕМІ $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

Наукові дослідження в області нанотехнологій та композитних матеріалів для авіаційної та космічної техніки сприяють створенню нових видів радіопрозорих матеріалів з поліпшеними властивостями. Потреба в цих матеріалах особливо зростає в умовах підвищеної температури, високої швидкості та агресивного зовнішнього середовища, де традиційні полімерні або композитні матеріали не можуть забезпечити необхідного рівня показників ключових властивостей. Керамічні матеріали, виготовлені на основі цільових фаз системи $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, мають низькі показники діелектричних властивостей та є доволі перспективними для застосування в різних сферах, де важлива висока прозорість для електромагнітних хвиль з мінімальними втратами. У зв'язку з цим є актуальним більш детальне вивчення її субсолідусної будови. В даній статті розглянуто питання протікання реакцій обміну типу $aA+bB = cC+dD$ в об'ємі концентраційного тетраедра $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$. В роботі приведено результати розрахунків вільної енергії Гіббса для реакцій обміну в розглянутій системі. Зазначено інтервали температур для існування окремих комбінацій фаз та графічно представлено утворені елементарні трикутники. За результатами здійснених теоретичних досліджень встановлено, що в системі $\text{SrO}-\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ існує можливість протікання п'яти реакцій обміну типу $aA+bB = cC+dD$. Виявлено, що в температурному інтервалі 300...1700 K присутні коноди $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8 - \text{SrAl}_2\text{O}_4$ та $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6 - \text{Ba}_2\text{SiO}_4$. Підтверджена наявність комбінації фаз «заповнений трикутник» – $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7-2\text{SrSiO}_3-\text{BaSiO}_3$ у температурному інтервалі 300...800 K, а також

встановлено існування комбінації фаз «заповнений контур» – BaSiO_3 – BaAl_2O_4 – $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ у температурному інтервалі 1200...1700 К. Виявлення даної комбінації фаз дає можливість розширити існуючу область в дослідній системі для створення високотемпературних керамічних матеріалів. В свою чергу, за отриманими даними термодинамічних розрахунків встановлено, що за температури нижче 1200 К цільові фази розглянутої системи Ba_2SiO_4 та $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ між собою не взаємодіють, а реакція є термодинамічно не вигідною.

Ключові слова: цельзіан, славсоніт, тверді розчини, реакції обміну, термодинаміка, ентальпія, ентропія, вільна енергія Гіббса.

R. V. Kryvobok, Ya. M. Pitak, O. Yu. Fedorenko, V. V. Voloshchuk, E. V. Chefranov,
O. O. Hrebeniuk, O. R. Tymchenko

STUDY OF EXCHANGE REACTIONS IN THE $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 SYSTEM

Scientific research in the field of nanotechnology and composite materials for aviation and space technology contributes to the creation of new types of radio-transparent materials with improved properties. The need for these materials is especially growing in conditions of high temperature, high speed and aggressive external environment, where traditional polymer or composite materials cannot provide the necessary level of key properties. Ceramic materials made on the basis of target phases of the $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 system have low dielectric properties and are quite promising for use in various fields where high transparency for electromagnetic waves with minimal losses is important. In this regard, a more detailed study of its subsolidus structure is relevant. This article deals with the flow of exchange reactions of the type $aA+bB = cC+dD$ in the volume of the $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 concentration tetrahedron. The paper presents the results of Gibbs free energy calculations for exchange reactions in the considered system. The temperature intervals for the existence of separate combinations of phases are indicated and the formed elementary triangles are graphically presented. Based on the results of theoretical studies, it was established that in the $\text{SrO-BaO-Al}_2\text{O}_3$ - SiO_2 system there is a possibility of five exchange reactions of the type $aA+bB = cC+dD$. It was found that $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ – SrAl_2O_4 and $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ – Ba_2SiO_4 anodes are present in the temperature range of 300...1700 K. The presence of a combination of "filled triangle" phases – $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ - 2SrSiO_3 - BaSiO_3 in the temperature range of 300...800 K was confirmed, and the existence of a combination of "filled circuit" phases – BaSiO_3 – BaAl_2O_4 – $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ in the temperature range of 1200...1700 K was confirmed. The discovery of this combination of phases makes it possible to expand the existing area in the experimental system for creating high-temperature ceramic materials. In turn, according to the obtained data of thermodynamic calculations, it was established that at temperatures below 1200 K, the target phases of the considered system, Ba_2SiO_4 and $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$, do not interact with each other, and the reaction is thermodynamically disadvantageous.

Keywords: celsian, slawsonite, solid solutions, exchange reactions, thermodynamics, enthalpy, entropy, Gibbs free energy.