

УДК 666.651

DOI: 10.15587/2313-8416.2019.187946

## ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ РЕАКЦІЙ СИНТЕЗУ СЛАСОНІТУ

Г. В. Лісачук, О. Ю. Федоренко, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров

В статті представлені результати розрахунків термодинамічних констант потрібних сполук системи  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ . Також методом термодинамічних розрахунків, на основі отриманих даних, встановлено ймовірність протікання реакції утворення славсоніту при використанні різних сировинних компонентів. Проведені розрахунки свідчать про те, що перспективними сировинними компонентами для низькотемпературного синтезу славсоніту є карбонат стронцію і каолін, ймовірність протікання реакції можлива починаючи з температури  $200^\circ\text{C}$

**Ключові слова:** славсоніт, стронцієвий анортит, Sr-геленіт, низькотемпературний синтез, ентальпія, ентропія, теплосміст, енергія Гіббса

Copyright © 2019, G. Lisachuk, O. Fedorenko, R. Kryvobok, A. Zakharov.

This is an open access article under the CC BY license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0>).

### 1. Вступ

В даний час на основі кристалічної фази – славсоніт трикомпонентної системи  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  створюють високотемпературні радіопрозорі керамічні матеріали для радіоелектроніки. Відомо, що славсоніт (алюмосилікат стронцію –  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) характеризується низькими значеннями діелектричної проникності і тангенса кута діелектричних втрат у всьому частотному діапазоні електромагнітних хвиль і температурному інтервалі [1, 2]. Також стронцієвий анортит (назва славсоніту, що зустрічається в радянській та російській літературі) має низький температурний коефіцієнт лінійного розширення  $\leq 2,5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  та високу механічну міцність ( $E=110-115 \text{ ГПа}$ ) [3]. Характеристики обраної кристалічної фази дають змогу прогнозувати створення керамічного матеріалу з комплексом властивостей, що забезпечать високу міцність, температуростійкість та сталість діелектричних показників.

нами буде використовуватися в подальших розрахунках), раніше вважалося що температура плавлення становить  $1760^\circ\text{C}$ .

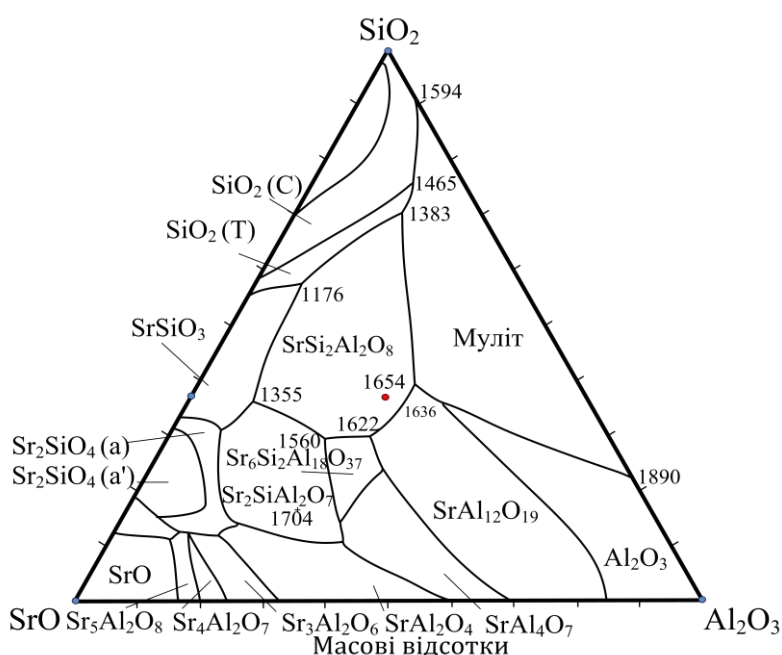


Рис. 1. Діаграма стану трикомпонентної системи  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

### 2. Літературний огляд

Трикомпонентна система

$\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  вивчалася Діром, Старжевським, Готвальдом, Фолькером, Шуклюю і ін. [4, 5]. За їх даними в цій системі існують наступні трикомпонентні сполуки: славсоніт –  $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ , геленіт –  $2\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ) та  $6\text{SrO} \cdot 9\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$  ( $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ ).

Автором [6] внесені зміни в систему  $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$  (рис. 1) (зміщена первинна область кристалізації славсоніту) і встановлено, що температура його плавлення становить  $1654^\circ\text{C}$  (дана температура

Найбільший інтерес з точки зору створення радіопрозорих керамічних матеріалів викликає славсоніт, основні властивості якого наведені в табл. 1, та для розробки нових складів радіопрозорої кераміки необхідні дослідження області складів з вмістом славсоніту не менше 75 відсотків. Це потребує встановлення термодинамічних констант інших двох трикомпонентних сполук даної системи –  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  та  $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ , деякі властивості цих кристалічних фаз також наведені в табл. 1.

Таблиця 1

Властивості трикомпонентних сполук системи SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>

Сполука	Діелектрична проникність, $\epsilon$	Тангенс кута діелектричних втрат $10^4 \operatorname{tg} \delta$ , 1 МГц	Температура плавлення, $T_{\text{пл}}$ , °С	Густина, г/см <sup>3</sup>	Система кристалів
$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	6,2...6,8	11...50	1654°С конгруентно	3,08	монокл.
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	7,2	–	1704 конгруентно	3,80	–
$\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$	4,2*	–	1760 інконгруентно	3,85*	–

\* – розраховано авторами

### 3. Мета та задачі дослідження

Метою даної роботи є встановлення оптимальних сировинних компонентів та умов для проведення низькотемпературного синтезу славсоніту, що необхідний для створення радіопрозорої кераміки.

Для досягнення мети були поставлені наступні завдання:

– розрахувати термодинамічні константи для наступних трикомпонентних сполук  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ,  $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  та  $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ .

– методом термодинамічного аналізу встановити ймовірні шляхи протікання реакції синтезу славсоніту;

– визначити сировинні компоненти, придатні для забезпечення низькотемпературного синтезу славсоніту.

### 4. Матеріали та методи

Робіт з вивчення синтезу славсоніту дуже мало, але і вони не дають повного уявлення про умови термодинамічної ймовірності процесу його утворення в умовах термообробки. Для прогнозування можливості утворення за твердофазовими реакціями  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  нами був обраний термодинамічний метод аналізу. Використання даного методу дозволяє скоротити (в деяких випадках повністю виключити) експериментальні дослідження за рахунок використання розрахункових методів: розрахунок ентропії, рівняння теплоємності і енергії Гіббса для твердофазових реакцій, в тому числі і при високих температурах.

У довідковій літературі нами не виявлено значення вихідних термодинамічних констант (ентальпія, ентропія і коефіцієнтів рівняння теплоємності) для  $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . У зв'язку з цим нами були проведені розрахунки термодинамічних констант для високих температур.

При розрахунку ентальпії  $\Delta H_{298}^\circ$  використовувалася методика освіти подвійних і потрійних сполук, яка враховує середню грам-атомну ентальпію утворення сполук даної потрійної системи запропонованої Тараненковою В.В. [7]. Тараненковою В. В. встановлено, що для однотипних сполук відношення суми грам-атомних ентальпій утворення сполук даного класу до суми атомів, які утворюють дані сполуки, є постійною величиною.

Розрахунки стандартних ентропій проводилися згідно напівемпіричних формул Істмена та Яцимирського, а також за формулами Вуда і Фрейзера [8], згідно з якими ентропію можна оцінювати за сумою значень ентропій оксидів, що складають мінерал, з урахуванням емпіричної поправки на різницю в об'ємах.

Згідно з методом розробленим Ландієм Н. А. [9], було визначено рівняння залежності теплоємності від температури  $C_p=f(T)$ .

Розрахунок проводився за схемою, згідно з якою:

– славсоніт ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) має поліморфне перетворення, та гексагональна форма утворюється при кристалізації з «супер розплаву», 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);

– 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.

Зміну вільної енергії Гіббса [10, 11] розраховували за рівнянням:

$$\Delta G_t = \Delta H_t - T \cdot \Delta S_t \quad (1)$$

де  $\Delta G_t$  – зміна вільної енергії Гіббса, кДж / моль;  
 $\Delta H_t$  – зміна ентальпії реакції, кДж / моль;  
 $T$  – температура реакції, К;  
 $\Delta S_t$  – зміна ентропії реакції, Дж / (моль · К).

Методика визначення енергії Гіббса відповідає відомим алгоритмом розрахунків  $\Delta G = f(T)$  в силікатних системах за простими термодинамічними даними [10, 12].

Довідкові дані для розрахунку енергії Гіббса представлені в табл. 2.

Таблиця 2

## Термодинамічні властивості сполук

Сполука	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)	$C_p = a + bT + cT^{-2}$ , Дж/(моль·К)			Інтервал температур, К	Літературне джерело
			$a$	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$		
$\beta\text{-SiO}_2$	911,07	42,09	46,94	34,31	11,3	298–848	[8]
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	1637,2	52,51	68,49	46,44	–	–	[8]
$\text{CO}_2$	393,51	213,94	44,14	9,04	8,54	298–2500	[8]
$\text{SrO}$	590,36	54,39	51,63	4,69	7,56	298–1270	[13]
$\text{SrCO}_3$	1218,96	97,11	86,66	35,83	14,22	298–1197	[13]
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7$	3339,67	147,28	229,5	36,82	14,56	–	[13]
$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	4142,63	169,53	240,57	147,7	32,94	300–800	[13]
$\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$	6085,32	255,04	343,88	113,97	84,03	1200–1372	[13]
$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	4235,79	199,12	266,6	77,32	77,55	298–1927	Розраховано авторами статті

## 5. Результати дослідження

Результати розрахунків ентальпії славсоніту, Sr-геленіту та  $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$  наведені в табл. 3.

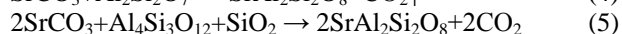
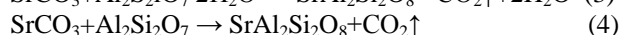
Результати розрахунків ентропії наведені в табл. 4.

Графічна інтерпретація залежності теплоємності від температури приведена на рис. 2.

Отримані дані різняться в залежності від будови сполук. Так, славсоніт і стронцієвий геленіт утворюють криві, що майже співпадають, це можна пояснити близькістю їх будови. Залежність теплоємності славсоніту має вигляд прямої лінії, що пояснюється малим значенням коефіцієнту  $b$  і  $c$  в 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.

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:



Графічна інтерпретація ймовірних шляхів утворення славсоніту з різних видів сировинних компонентів зображено на рис. 3.

Таблиця 3

## Результати розрахунків ентальпії

Сполука	Кількість атомів	$-\Delta H_{298}^{\circ}$ , кДж/моль	
		Літературні дані [14]	Розраховані 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
$\text{SrAl}_2\text{O}_4$	7	2310,53	2259,39
$\text{SrAl}_4\text{O}_7$	12	3949,04	3873,24
$\text{SrSiO}_3$	5	1632,92	1644,45
$\text{Sr}_2\text{SiO}_4$	7	2303,26	2303,23
$\text{Sr}_3\text{SiO}_5$	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	$S_{298}^{\circ}$ , Дж/(моль·К)					$T_{пл}$ , К
	за Істменом	за Яцимирским	за Вудом	за Фрейзером	середнє	
$\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$	201,84	173,38	217,61	204,14	199,12	1927
$\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$	212,64	196,70	213,63	208,84	207,95	1977
$\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$	961,29	753,82	1078,2	984,95	944,56	2033

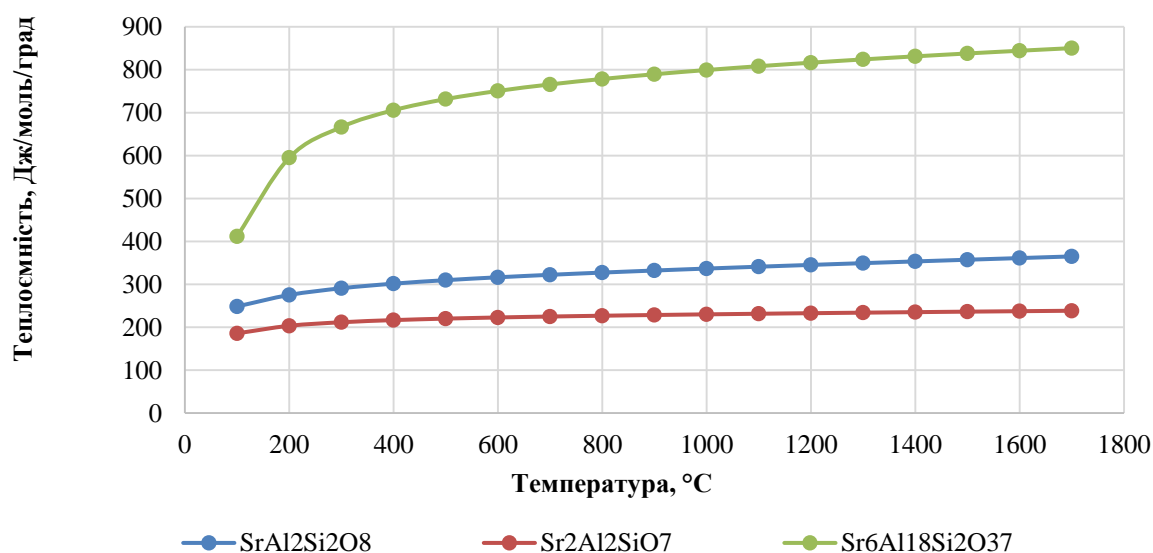


Рис. 2. Залежність теплоємності славсоніту від температури

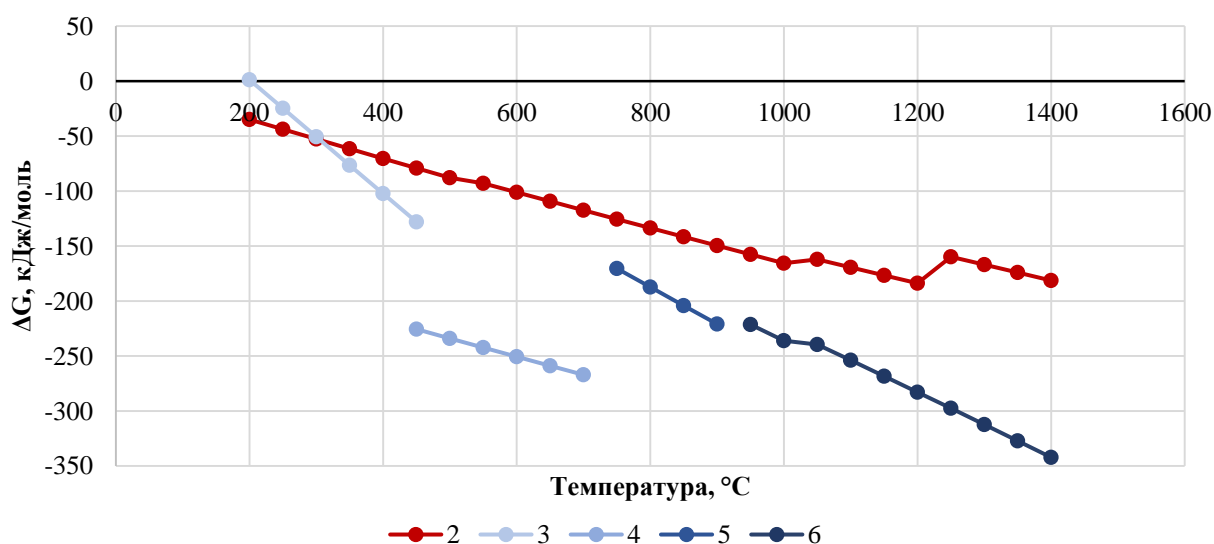


Рис. 3. Залежність енергії Гіббса реакцій за участю природної та технічної сировини при синтезі славсоніту

Аналізуючи результати термодинамічної ймовірності протікання досліджуваних реакцій, можна зробити висновки, що синтез славсоніту ймовірний, як з технічної сировини (реакція 2), так із використанням природної сировини – каоліну (реакції 3–6). На графіках видно, що утворення славсоніту починається на етапі взаємодії стронцію карбонату зі каоліном при температурі 200 °C. Ймовірність взаємодії сполук, що утворюються при термообробці каоліну, з стронцію карбонатом з підвищенням температури тільки збільшується.

Дослідження проводились в рамках виконання науково-дослідної роботи М/123-2019 в межах наказу Міністерства освіти і науки України «Про фінансування спільних українсько-білоруських науково-дослідних проектів у 2019 р.».

Подальші дослідження спрямовані на розробку нових складів керамічних матеріалів в системі

$\text{SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  з низьким значенням діелектричних властивостей.

## 6. Висновки

В результаті проведених досліджень зі встановлення низькотемпературних шляхів синтезу славсоніту встановлено наступне:

1) розраховано термодинамічні константи славсоніту, Sr-геленіту та  $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$ , що були відсутні в довідковій літературі;

2) встановлено ймовірні шляхи перебігу реакції твердофазового синтезу славсоніту при утворенні різних проміжних сполук.

3) встановлено, що перспективними сировинними компонентами для низькотемпературного синтезу славсоніту є карбонат стронцію і метакаолін, протікання реакції можливе починаючи з температури 200 °C.

## Література

1. Лисачук, Г. В., Кривобок, Р. В., Захаров, А. В., Федоренко, Е. Ю., Трусова, Ю. Д. (2014). Перспективные радио-прозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники. Вісник НТУ «ХП». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія, 28 (1071), 72–79.
2. Лисачук, Г. В., Кривобок, Р. В., Захаров, А. В., Федоренко, Е. Ю. (2012). Перспективы создания керамических радиопрозрачных материалов. Технология и применение огнеупоров и технической керамики. Харьков, 50.
3. Talmy, I. G., Deborah, A. (1997). Pat. 5642868 USA. Ceramic material Int. Cl.6 C 04 B 35/584. declared: 02.05.1990; published: 01.06.1997, 8.
4. Торопов, Н. А. и др. (1972). Диаграммы состояния силикатных систем. Вып. 3. Тройные системы. Ленинград: Наука, 448.
5. Starczewski, M. (1964). Treatise on solid state reactions in the ternary system SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub>. Zeszyty Nauk. Politech. Slask. Chem, 22 (5), 21–26.
6. Shukla, A. (2012). Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. Montreal, 349.
7. Тараненкова, В. В. (2011). Методика розрахунку стандартних ентальпій утворення складних кисневих неорганічних сполук. Львівські хімічні читання – 2011. Львів: Видавничий центр ЛНУ ім. І. Франка, 46.
8. Федоренко, О. Ю., Пітак, Я. М., Рищенко, М. И., Щукіна, Л. П., Брагіна, Л. Л. та ін.; Рищенко, М. И. (Ред.) (2013). Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах. Ч. 2. Харків: НТУ «ХП», 326.
9. Ландия, Н. А. (1962). Расчет высокотемпературных теплоемкостей твердых неорганических веществ по стандартной энтропии. Тбилиси: Издательство АН ГрузССР, 223.
10. Бабушкин, В. И., Мчедлов-Петросян, О. П., Матвеев, Г. М. (1986). Термодинамика силикатов. Москва: Стройиздат, 408.
11. Бабушкин, В. И., Матвеев, Г. М., Мчедлов-Петросян, О. П. (1972). Термодинамика силикатов. Москва: Литература по строительству, 352.
12. Стромберг, А. Г., Семченко, Д. П. (2003). Физическая химия. Москва: Высшая школа, 527.
13. Бобкова, Н. М., Силич, Л. М., Терещенко, Н. М. (1990). Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений. Минск: Университетское, 175.
14. Корогодская, А. Н., Шабанова, Г. Н. (2013). Строение системы SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области субсолидуса. Вісник Донбаської державної академії будівництва та архітектури. Актуальні проблеми фізико-хімічного матеріалознавства, 4 (102), 102–108.

*Received date 24.09.2019*

*Accepted date 16.10.2019*

*Published date 30.11.2019*

**Лисачук Георгій Вікторович**, доктор технічних наук, професор, кафедра кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, м. Харків, Україна, 61002  
E-mail: lisachuk@kpi.kharkov.ua

**Федоренко Олена Юрїївна**, доктор технічних наук, професор, кафедра кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, м. Харків, Україна, 61002  
E-mail: fedorenko\_e@ukr.net

**Кривобок Руслан Вікторович**, Кандидат технічних наук, провідний науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, м. Харків, Україна, 61002  
E-mail: krivobok491@gmail.com

**Захаров Артем Вячеславович**, кандидат технічних наук, старший науковий співробітник, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», вул. Кирпичова, 2, м. Харків, Україна, 61002  
E-mail: zakharovartem106@gmail.com