

*Д-р техн. наук Я. М. Пітак¹, д-р техн. наук Г. В. Лісачук¹,
канд. техн. наук Р. В. Кривобок¹,
канд. техн. наук О. Я. Пітак¹, канд. техн. наук М. А. Чиркіна²,
А. П. Гребенюк¹, Б. О. Карпунін¹
(¹НТУ «Харківський політехнічний інститут»,
м. Харків, Україна;
²Національний університет цивільного захисту України,
м. Харків, Україна)*

Будова системи SrO—TiO₂—SiO₂ і значення її в технології технічної кераміки

Вступ

Характерною особливістю розвитку авіаційної та ракетної техніки є постійне збільшення швидкостей польоту і маневрності літальних апаратів (ЛА). Це призводить до зростання аеродинамічних навантажень тиску на агрегати ЛА та збільшення температур на їх поверхні, що висуває низку специфічних вимог до матеріалів, з яких виготовляються радіопрозорі та радіопоглинаючі матеріали. Тому із розвитком авіації та авіабудування виникає необхідність у синтезі нових матеріалів та їх розробці під задані умови експлуатації.

Існуючі сьогодні радіопрозорі та радіопоглинаючі матеріали відповідають вимогам до спеціальних матеріалів за електрофізичними характеристиками, але за комплексом експлуатаційних властивостей, які мають забезпечити тривалу ефективну експлуатацію виробів за підвищених температур, не задовольняють виробників аерокосмічної техніки. Вищевикладене свідчить про те, що створення нових керамічних матеріалів із заданим рівнем електрофізичних характеристик, стабільних у широкому діапазоні робочих температур радіочастот, та з комплексом високих експлуатаційних властивостей, що забезпечують тривалий термін ефективної експлуатації, є актуальною проблемою сучасного матеріалознавства [1—6].

Перспективними матеріалами для створення таких виробів є композиції на основі систем, що включають оксиди титану, стронцію і кремнію [7]. Даних по будові системи SrO—TiO₂—SiO₂ нами в літературі не виявлено. Тому в роботі поставлено мету дослідити будову системи SrO—TiO₂—SiO₂ і надати характеристику сполук системи і окремих областей.

Розрахункова частина

Для розрахунку вільної енергії Гіббса ΔG застосовано наступні рівняння:

$$\begin{aligned}\Delta G_T^0 &= \Delta H_T^0 - T \cdot \Delta S_T^0, \\ \Delta H_T^0 &= \Delta H_{298}^0 + \int_{298}^T \Delta C_p dT, \\ \Delta S_T^0 &= \Delta S_{298}^0 + \int_{298}^T \frac{\Delta C_p}{T} dT, \\ \Delta C_p &= \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2},\end{aligned}$$

де ΔH_{298p}^0 — ентальпії отримання з елементів вихідних речовин і продуктів реакції в стандартних умовах, ΔS_{298}^0 — ентропії вихідних речовин і продуктів реакції в стандартних умовах, $\Delta C_p = \Delta a + \Delta b \cdot T + \Delta c \cdot T^{-2}$ — рівняння залежності теплоємності від температури $C_p = f(T)$ вихідних речовин і продуктів реакції [8].

Розрахунки температури і складу евтектики у простих бінарних системах проводять за рівнянням Епштейна—Хауленда:

$$T = \frac{T_i}{1 - \frac{\ln X_i}{N_i}},$$

де T — температура ліквідусу суміші двох компонентів, К; T_i — температура плавлення i -го компонента, К; X_i — мольна доля компонента в суміші; N_i — число атомів у формулі компонента [8].

Тому для оцінки температури евтектики та її складу в трикомпонентних системах нами запропоновано використовувати таку систему рівнянь:

$$\left\{ \begin{aligned} \frac{T_{\text{пл.1}}}{1 - \frac{\ln X_1}{N_1}} &= \frac{T_{\text{пл.2}}}{1 - \frac{\ln X_2}{N_2}}; \\ \frac{T_{\text{пл.2}}}{1 - \frac{\ln X_2}{N_2}} &= \frac{T_{\text{пл.3}}}{1 - \frac{\ln X_3}{N_3}}; \\ X_1 + X_2 + X_3 &= 1, \end{aligned} \right.$$

де $T_{\text{пл.1}}$, $T_{\text{пл.2}}$, $T_{\text{пл.3}}$ — температури плавлення першого, другого та третього компонентів системи, К; N_1 , N_2 , N_3 — кількість

атомів у формулі компонента (сполуки); X_1, X_2, X_3 — мольна доля компонента (сполуки).

Ступінь асиметрії (K) елементарних трикутників (тетраєдрів) оцінюється як відношення максимальної довжини ребра елементарного політопа (L_{\max}) до мінімальної (L_{\min}) [8]:

$$K = \frac{L_{\max}}{L_{\min}}.$$

Результати та їх обговорення

Для визначення співіснування фаз системи нами проведений термодинамічний аналіз реакцій у системі $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$.

Таблиця 1

Зміна вільної енергії Гібса для реакцій у системі $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$

№	Реакції	ΔG_f , кДж/моль		
		300 К	1000 К	1500 К
1	$\text{SrSiO}_3 + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{SrTiO}_3 + \text{SiO}_2$	-11563	-17351	-27718
2	$\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{SrTiO}_3 \rightarrow \text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{SrSiO}_3$	64931	19230	-130592
3	$\text{Sr}_3\text{TiO}_5 + \text{Sr}_2\text{SiO}_4 \rightarrow \text{Sr}_3\text{SiO}_5 + \text{Sr}_2\text{TiO}_4$	-97439	-316370	-608692
4	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{SrSiO}_3 \rightarrow \text{Sr}_2\text{SiO}_4 + 2\text{SrTiO}_3$	-253352	-337228	-412400
5	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{Sr}_3\text{SiO}_5 \rightarrow 2\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{Sr}_2\text{SiO}_4$	-117848	-385036	-679743
6	$\text{Sr}_3\text{Ti}_2\text{O}_7 + \text{SiO}_2 \rightarrow 2\text{SrTiO}_3 + \text{SrSiO}_3$	-303575	-385240	-458564

Термодинамічний аналіз реакцій показав, що співіснують наступні пари фаз: $\text{SrTiO}_3 + \text{SiO}_2$, $\text{Sr}_3\text{SiO}_5 + \text{Sr}_2\text{TiO}_4$, $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{SrTiO}_3$, $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{Sr}_2\text{SiO}_4$, $\text{SrTiO}_3 + \text{SrSiO}_3$. Аналіз реакції 2 показав, що в системі $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$ має місце перебудова конод. За даними термодинамічного аналізу реакції 2 за температури нижче ~ 1000 К співіснують $\text{Sr}_2\text{SiO}_4 + \text{SrTiO}_3$, а за температури вище ~ 1000 К співіснують $\text{Sr}_2\text{TiO}_4 + \text{SrSiO}_3$. Отримані дані дозволяють провести тріангуляцію системи $\text{SrO—TiO}_2\text{—SiO}_2$ в області вище ~ 1000 К та визначити області, найбільш перспективні для виробництва кераміки спеціального призначення. Встановлено, що дана система розбивається на 10 елементарних трикутників, наведених у табл. 2 з їх площами (S_Δ) та ступенем асиметрії (K).

Як можна побачити з наведених даних (табл. 2), найбільшу площу мають трикутники $\text{SrTiO}_3\text{—TiO}_2\text{—SrTiSiO}_5$, $\text{TiO}_2\text{—SrTiSiO}_5\text{—SiO}_2$ та $\text{SrSiO}_3\text{—SrTiSiO}_5\text{—SiO}_2$: 139 ‰, 426 ‰ та 208 ‰ відповідно.

Елементарні трикутники системи SrO—SiO₂—TiO₂ та їх відносні площі

№	Трикутник	S _Δ , ‰	K
1	SrO—Sr ₃ TiO ₅ —Sr ₃ SiO ₅	33	1,26
2	Sr ₃ TiO ₅ —Sr ₃ SiO ₅ —Sr ₂ TiO ₄	12	3,41
3	Sr ₃ SiO ₅ —Sr ₂ TiO ₄ —Sr ₂ SiO ₄	18	4,06
4	Sr ₂ SiO ₄ —Sr ₂ TiO ₄ —SrSiO ₃	39	2,34
5	Sr ₂ TiO ₄ —SrSiO ₃ —Sr ₃ Ti ₂ O ₇	22	5,53
6	Sr ₃ Ti ₂ O ₇ —SrSiO ₃ —SrTiO ₃	35	4,23
7	SrTiO ₃ —SrSiO ₃ —SrTiSiO ₅	68	1,9
8	SrTiO ₃ —TiO ₂ —SrTiSiO ₅	139	2,75
9	TiO ₂ —SrTiSiO ₅ —SiO ₂	426	1,70
10	SrSiO ₃ —SrTiSiO ₅ —SiO ₂	208	2,28

Положення елементарних трикутників у системі SrO—TiO₂—SiO₂ та їх взаємозв'язок наведено на рис. 1.

Характеристика топологічного графу взаємозв'язку елементарних трикутників системи SrO—TiO₂—SiO₂: вершин ступеня 1 — одна (висяча точка — SrO—Sr₃T—Sr₃S), вершин ступеня 2 — вісім, вершин ступеня 3 — одна (вставний трикутник SrT—SrS—SrTS).

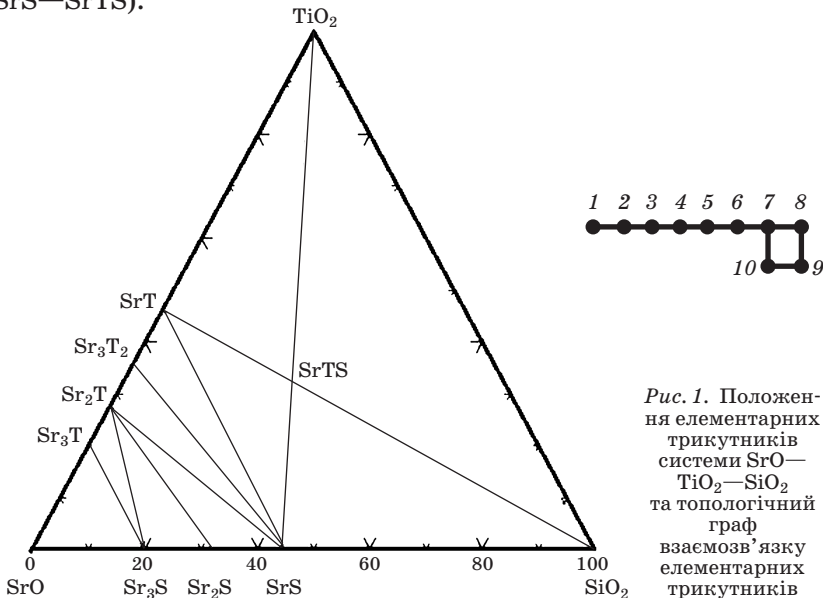


Рис. 1. Положення елементарних трикутників системи SrO—TiO₂—SiO₂ та топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників

Геометро-топологічна характеристика фаз системи, зокрема дані щодо кількості співіснуючих фаз, кількості елементарних трикутників, в яких вони присутні, сумарні площі цих елементарних трикутників (S_i) та імовірності існування (ω_i) в них фаз розраховувалися за методикою [8] та наведено у табл. 3.

Таблиця 3

Геометро-топологічна характеристика фаз, що належать системі SrO—TiO₂—SiO₂

Фаза	Кількість співіснуючих фаз	Кількість трикутників, у яких присутня фаза	Площа існування S_i , %	Імовірність існування, ω_i
SrO	2	1	33	0,011
TiO ₂	3	2	565	0,188
SiO ₂	3	2	634	0,211
SrT	4	3	242	0,081
Sr ₂ T	5	4	91	0,031
Sr ₃ T	3	2	45	0,015
Sr ₃ T ₂	3	2	57	0,019
SrS	6	5	372	0,124
Sr ₂ S	3	2	57	0,019
Sr ₃ S	4	3	63	0,021
SrTS	4	4	841	0,280
Σ			3000	1

За даними табл. 3 система SrO—TiO₂—SiO₂ містить фази з високою імовірністю існування, зокрема TiO₂ (0,188), SiO₂ (0,211), SrS (0,124), SrTS (0,280) та SrT(0,081), що належать до трикутників, сумарна площа існування яких є максимальною.

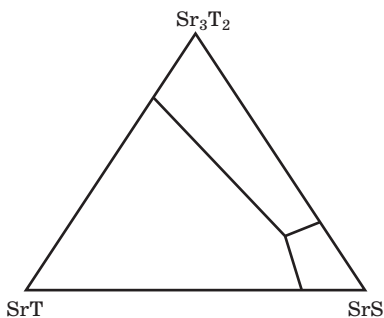


Рис. 2. Діаграма плавлення елементарного трикутника SrTiO₃—Sr₃Ti₂O₇—SrSiO₃

Однією з основних фаз при виробництві радіопрозорої кераміки є титанат стронцію, тому для оцінки мінімальної температури появи розплаву нами вибрані наступні перерізи: SrTiO₃—SrSiO₃, Sr₃Ti₂O₇—SrSiO₃, SrTiO₃—Sr₃Ti₂O₇—SrSiO₃. Склади та температури евтектик у перерізах наведено в табл. 4, а діаграму плавлення перерізу SrTiO₃—Sr₃Ti₂O₇—SrSiO₃ — на рис. 2. Композиції в цих системах можуть бути основою

при виробництві радіопрозорої кераміки з температурами експлуатації до 1600 К.

Таблиця 4

Склади та температури евтектик у перерізах системи SrO—SiO₂—TiO₂

Перерізи	Температура евтектики $T_{\text{евт}}$, К	Склад евтектики, мол. %
SrTiO ₃ —SrSiO ₃	1775	X(SrT) — 19,7; X(SrS) — 80,3
Sr ₃ Ti ₂ O ₇ —SrSiO ₃	1734	X(Sr ₃ T ₂) — 29,0; X(SrS) — 71,0
Δ SrTiO ₃ —Sr ₃ Ti ₂ O ₇ —SrSiO ₃	1699	X(SrT) — 14,5; X(Sr ₃ T ₂) — 22,0; X(SrS) — 63,5

Висновки

Визначено співіснуючі фази в системі SrO—SiO₂—TiO₂. Встановлено, що за температури вище ~1000 К система розбивається на 10 елементарних трикутників. Надано топологічний граф взаємозв'язку елементарних трикутників. Дана геометро-топологічна характеристика фаз системи. Визначено, що для технології технічної кераміки перспективним є переріз SrTiO₃—Sr₃Ti₂O₇—SrSiO₃.

Система SrO—SiO₂—TiO₂ є складовою для подальшого дослідження систем, що включають титанат стронцію, зокрема SrO—SiO₂—TiO₂—Al₂O₃.

Бібліографічний список

1. Радиопоглощающие материалы / Петров В. М., Гагулин В. В. // *Неорганические материалы*. 2001. Т. 37, № 2. С. 135—141.
2. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания : учеб. пособие / А. Г. Ромашин, В. Е. Гайдачук, Я. С. Карпов, М. Ю. Русин. Х. : Нац. аэрокосм. ун-т «Харьк. авиац. ин-т», 2003. 239 с.
3. Перспективы создания керамических радиопрозрачных материалов / Лисачук Г. В., Кривобок Р. В., Захаров А. В., Федоренко Е. Ю. // *Технология и применение огнеупоров и технической керамики в промышленности* : междунар. науч.-техн. конф., Харьков, 29—30 апр. 2014 : тез. докл. Х. : Оригинал, 2014. С. 50—52.
4. Разработка композиционных покрытий по керамике, экранирующих электромагнитные излучения / Г. В. Лисачук, Р. В. Кривобок, Е. Ю. Федоренко [и др.] // *Вестник науки и техники*. Х. : ООО «ХДНТ», 2005. № 4 (23). С. 55—60.
5. Многокомпонентные системы окислов / А. С. Бережной. К. : Наук. думка, 1970. 544 с.
6. Тетраэдрация системы MgO—Al₂O₃—TiO₂—SiO₂ в интервале температур от 1263 до 1659 К и ее значение для производства огнеупоров и функциональной керамики / М. И. Рыщенко, Я. Н. Питак, Е. Ю. Федоренко, М. Ю. Лисюткина, А. В. Шевцов // *Зб. наук. пр. ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО»*. Х. : ПАТ «УКРНДІ ВОГНЕТРИВІВ ІМ. А. С. БЕРЕЖНОГО», 2015. № 115. С. 37—45.

7. Phase Equilibria Diagrams of Oxide Systems NIST Standart Reference Database 31. 1 електрон. опт. диск (CD-ROM): колор.; 12 см. (ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database v.3.1.0, 2006). Систем. Вимоги: 128 Mb; 200 Mb available HDD; CD-ROM Windows 98/Me/2000/NT/XP. Назва с титул. екрану. ISBN 0-916094-04-9.

8. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах : навч. посіб. : у 2 ч. / О. Ю. Федоренко, Я. М. Пітак, М. І. Рищенко та ін. Ч. 2 : Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ. Х. : Підручник НТУ «ХПІ», 2013. 326 с.

References (transliterated)

1. Petrov V. M., Gagulin V. V. Radiopogloshchayushchiye materialy [Radio-absorbing materials]. *Neorganicheskiye materialy* [Inorganic materials], 2001, vol. 37, no. 2, pp. 135—141 (in Russian).

2. Romashin A. G., Gaydachuk V. Ye., Karpov Ya. S., Rusin M. Yu. *Radio-prozrachnyye obtekateli letatel'nykh apparatov. Proyektirovaniye, konstruktivnyye materialy, tekhnologiya proizvodstva, ispytaniya : ucheb. Posobiye* [Radio-transparent coatings of flying machines. Design, construction materials, production technology, testing: a manual]. Kharkov: National Aerospace University “Kharkov Aviation Institute”, 2003, 239 p. (in Russian).

3. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko Ye. Yu. Perspektivy sozdaniya keramicheskikh radioprozrachnykh materialov [Prospects for creating ceramic radio-transparent materials]. *Tekhnologiya i primeneniye ogneporov i tekhnicheskoy keramiki v promyshlennosti. Tezisy dokladov mezhdunarodnoy nauchno-tekhnicheskoy konferentsii*, Kharkov, 29—30 apr. 2014 [Technology and application refractories and technical ceramics in industry. Abstracts of Int. Sci.-Techn. Conf., Kharkov, 29—30 Apr. 2014]. Kharkov: Original Publ., 2014, pp. 50—52 (in Russian).

4. Lisachuk G. V., Krivobok R. V., Fedorenko E. Yu. et al. Razrabotka kompozitsionnykh pokrytiy po keramike, ekraniruyushchikh elektromagnitnyye izlucheniya [Development of composite coatings for ceramics shielding electromagnetic radiation]. *Vestnik nauki i tekhniki* [Bulletin of Science and Technology]. Kharkov: OOO “KhDNT” Publ., 2005, no. 4 (23), pp. 55—60 (in Russian).

5. Berezhnoy A. S. *Mnogokomponentnyye sistemy okislov* [Multicomponent systems of oxides]. Kiev: Naukova Dumka, 1970. 544 p. (in Russian).

6. The structure of the system $MgO-Al_2O_3-TiO_2-SiO_2$ in the temperature range from 1263 to 1659 K and its importance for the production of functional refractories and ceramics / M. I. Ryschenko, Ya. N. Pitak, E. Yu. Fedorenko, M. Yu. Lisyutkina, A. V. Shevtsov // *Zb. nauk. pr. PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO”* [Coll. Sci. Papers of PJSC “THE URIR NAMED AFTER A. S. BEREZHNOY”]. Kharkov: PAT “UKRNDI VOGNETRIVIV IM. A. S. BEREZHNOGO” Publ., 2015, no. 115, pp. 37—45.

7. Phase Equilibria Diagrams of Oxide Systems NIST Standart Reference Database 31. (CD-ROM); 12 cm. (ACerS-NIST Phase Equilibria Diagrams CD-ROM Database v.3.1.0, 2006). ISBN 0-916094-04-9.

8. Fedorenko O. Yu., Pitak Ya. M., Ryschenko M. I. et al. *Khimichna tekhnologiya tuhoplavkykh nemetalevykh i sylikatnykh materialiv u prykladakh i zadachakh: navch. posib. u 2 ch.* [Chemical technology of refractory nonmetallic and silicate materials in examples and tasks: Textbook. In 2 parts]. Ch. 2. Fyzyko-khimichni systemy, fazovi rivnovahy, termodynamika, resurso- ta enerhozberzhennya v tekhnolohiyi TNSM [Part 2. Physical-chemical systems, phase equilibrium, thermodynamics, resource and energy conservation in the technology of TISM]. Kharkiv: Pidruchnyk of the NTU “KhPI” Publ., 2013. 326 p. (in Ukrainian).