
ПАРООБРАЗОВАНИЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ SrO–Al₂O₃–SiO₂

© 2023 г. Н. Г. Тюрнина¹, С. И. Лопатин^{1, *}, С. М. Шугуров^{1, 2},
З. Г. Тюрнина¹, И. Г. Полякова¹, Е. А. Балабанова¹

¹Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

²Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., д. 7–9, Санкт-Петербург, 199034 Россия
*e-mail: sergeylopatin2009@yandex.ru

Поступила в редакцию 18.08.2022 г.

После доработки 16.09.2022 г.

Принята к публикации 27.10.2022 г.

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучено парообразование и термодинамические свойства системы SrO–Al₂O₃–SiO₂ в области концентраций от 90 до 10 мол. % SrO и мольном соотношении $x(\text{Al}_2\text{O}_3)/x(\text{SiO}_2)$, равном 1.5. Испарение образцов проводилось из эффузионных камер Кнудсена, изготовленных из вольфрама. Определены парциальные давления молекулярных форм пара, активности компонентов конденсированной фазы, энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется незначительным отрицательным отклонением от идеального поведения. Для муллита (Al₆Si₂O₁₃) определена величина стандартной энтальпии образования. Методом высокотемпературной микроскопии установлены температуры плавления синтезированных образцов.

Ключевые слова: высокотемпературная масс-спектрометрия, парообразование, оксиды стронция, алюминия и кремния, активности, энергии Гиббса, температуры плавления

DOI: 10.31857/S0132665122600510, EDN: CGLYZW

ВВЕДЕНИЕ

Развитие авиационной и космической техники требует разработки новых материалов, обладающих специфическими физико-химическими свойствами. При конструировании летательных аппаратов следует в первую очередь принимать во внимание тот факт, что детали самолетов и космических кораблей в процессе эксплуатации будут подвергаться воздействию экстремально высоких температур. Эффективность использования различных аэрокосмических систем во многом определяется характеристиками радиотехнических устройств, размещенных на борту [1]. Для защиты этих устройств от внешних воздействий используются различные радиопрозрачные материалы, обладающие достаточно высокой термостойкостью. В качестве такого рода материалов применяется стеклокерамика на основе алюмосиликатных систем. В последние годы повышенное внимание исследователей привлекают материалы на основе систем SrO–Al₂O₃–SiO₂ (SAS) и BaO–Al₂O₃–SiO₂ (BAS), обладающих высокими температурами плавления, повышенной термостойкостью, хорошими прочностными свойствами, что делает их весьма перспективными для изготовления радиопрозрачных материалов [2–4].

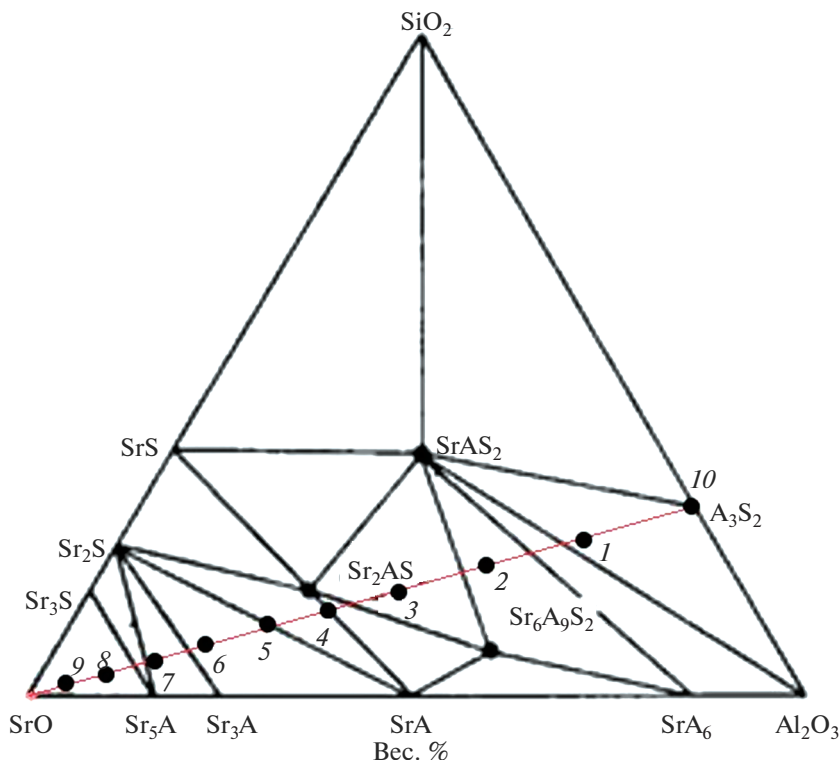


Рис. 1. Диаграмма треугольников сосуществующих фаз системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ в субсолидусной области при температуре 1623 К [31].

Композиционные материалы на основе SAS и BAS обладают высокой стойкостью к термоудару, высокой химической стойкостью и стабильными диэлектрическими свойствами, что делает эти материалы основными претендентами для изготовления из них высокотемпературных обтекателей антенн и радиопрозрачных окон высокоскоростных летательных аппаратов с температурой эксплуатации 2300 К и выше.

При эксплуатации радиопрозрачной керамики при высоких температурах возможно протекание процессов избирательного испарения более летучих компонентов, приводящих к необратимому изменению специфических свойств. В связи с этим одной из основных задач является экспериментальное исследование парообразования и термодинамических свойств стеклокерамических радиопрозрачных материалов, с целью выявления составов, обладающих максимальной термической устойчивостью.

Наиболее летучими компонентами в системе $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ являются оксид стронция и диоксид кремния [5], которые начинают переходить в пар при температурах порядка 1900–2000 К. Образование твердых растворов и термически прочных соединений в бинарных системах $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [6–8], $\text{SrO}-\text{SiO}_2$ [9–11], $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [12–27], а также в тройной системе $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [28–30] уменьшает активность компонентов конденсированной фазы и увеличивает температуру парообразования. На рис. 1 приведена диаграмма треугольников сосуществующих фаз в субсолидусной области, на рис. 2 – диаграмма плавкости системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$.

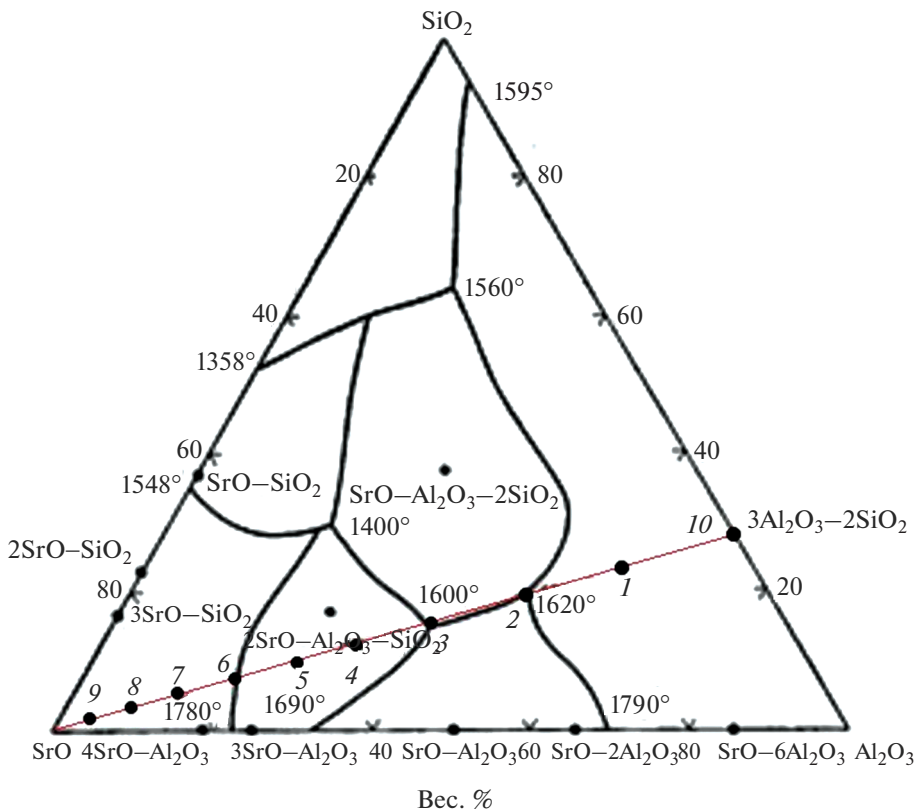


Рис. 2. Диаграмма плавкости системы SrO–Al₂O₃–SiO₂ [32].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ.

Исследование процессов парообразования и термодинамических свойств системы SrO–Al₂O₃–SiO₂ проводилось методом высокотемпературной масс-спектрометрии на масс-спектрометре МС-1301 (СКБ аналитического приборостроения АН СССР, Ленинград) при энергии ионизирующих электронов 30 эВ. Изучаемые образцы испаряли из сдвоенной однотемпературной камеры Кнудсена, изготовленной из вольфрама. В одну из ячеек камеры загружали образец, а в другую, сравнительную, попеременно оксиды стронция или кремния. Нагрев камеры осуществлялся электронной бомбардировкой, температуру измеряли оптическим пирометром ЭОП-66. Аппаратуру предварительно калибровали по давлению пара CaF₂ [33].

В настоящей работе в системе SrO–Al₂O₃–SiO₂ методом твердофазового синтеза (ТФС) было синтезировано 10 образцов, составы которых лежат на секущей фазовой диаграммы системы SrO–Al₂O₃–SiO₂ (рис. 1 и 2) [31, 32]. Химический состав образцов (по синтезу) обозначен на рис. 1 и 2 точками и представлен в табл. 1. Номера точек на рис. 1 и 2 соответствуют номерам образцов в табл. 1. При синтезе в качестве исходных реагентов использовали SrCO₃, Al₂O₃ и кристаллический SiO₂. Все реагенты были марки “ч. д. а.”. Для гомогенизации навеска перетиралась в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 100 в течение 2 ч и спрессовывалась в таблетки диаметром 1 см на гидравлическом прессе при давлении в 4 т. Полученные таблетки прокаливались в му-

Таблица 1. Химический состав образцов (по синтезу)

N	Содержание оксидов, мол. %		
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
1	10	54	36
2	20	48	32
3	30	42	28
4	40	36	24
5	50	30	20
6	60	24	16
7	70	18	12
8	80	12	8
9	90	6	4
10	0	60	40

фельной печи Naberthem Top 16/R в корундовых тиглях при температуре 1523 К в течение 12 ч. Охлаждение образцов проводилось вместе с печью. Далее образцы измельчались в агатовой ступке и проводился их рентгенофазовый анализ для контроля достижения образцами равновесия. В случае недостижения равновесного фазового состава проводилось повторное прокаливание при тех же условиях.

Степень взаимодействия исходных реагентов в синтезированных образцах контролировалось с помощью рентгенофазового анализа (РФА) на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения. Измерения проводились в непрерывном режиме при углах дифракции 2Θ от 10° до 70° со скоростью сканирования $2^\circ/\text{мин}$. Идентификация кристаллических фаз проводилась с помощью базы данных порошковой дифрактометрии PDF-2.

Рентгенограммы синтезированных керамических образцов в системе $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ с идентификацией кристаллических фаз представлены на рис. 3 и 4.

В табл. 2 приведен фазовый состав образцов в системе $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ после изотермической выдержки 12 и 24 ч при температуре ТФС 1523 К, а также указаны температуры плавления полученных образцов, измеренные на высокотемпературном микроскопе (ВТМ), конструкция которого была разработана в ИХС РАН [34]. Погрешность определения температуры составляла ± 20 К.

Данные РФА (рис. 3 и 4, табл. 2) показывают образование в образцах № 1–8 по крайней мере двух четко фиксируемых фаз, удовлетворительно соответствующих триангуляции, представленной на рис. 1. Исключением является образец № 8, в котором зафиксировано кристаллическое соединение $\text{Sr}_4\text{Al}_2\text{O}_7$ отсутствующее на фазовой диаграмме $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$, по данным работы [31], но присутствующее в базе данных PDF-2 и на фазовой диаграмме тройной системы в работе [35]. Третью фазу точно установить не удастся из-за ее малого содержания в образцах и многочисленных наложений пиков.

Сравнение фазового состава образцов, полученных при изотермической выдержке в течение 12 и 24 ч при температуре 1523 К показывает, что фазовое равновесие достигается либо за 12 часов, либо не достигается вовсе, как это происходит в образцах №№ 9 и 10. Образец № 10 имеет стехиометрический состав, соответствующий муллиту ($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), однако и после суточной термообработки признаки образования муллита в нем отсутствуют. Образец остается такой же смесью кварца и корунда, как и его исходная шихта. Образец № 9, содержащий в исходном составе 90 мол. % SrO, при

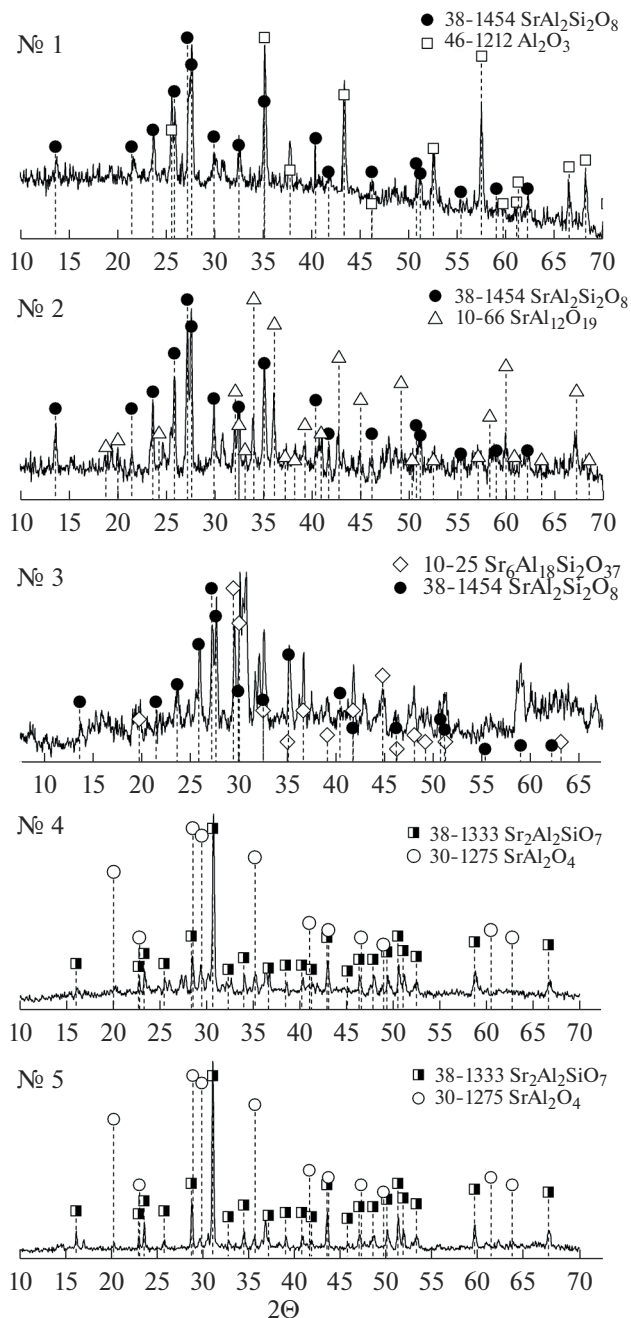


Рис. 3. Дифрактограммы образцов, отожженных при температуре 1523 К в течение 12 ч (№ 1 и 2) и 24 ч (№ 3–5).

последующем хранении на воздухе, взаимодействует с влагой, образуя гидроксид $\text{Sr}(\text{OH})_2$, который и регистрируется в образце № 9 при рентгено съемке. Помимо гидроксида стронция в этом образце также фиксируется кварц. Рентгенограммы образца

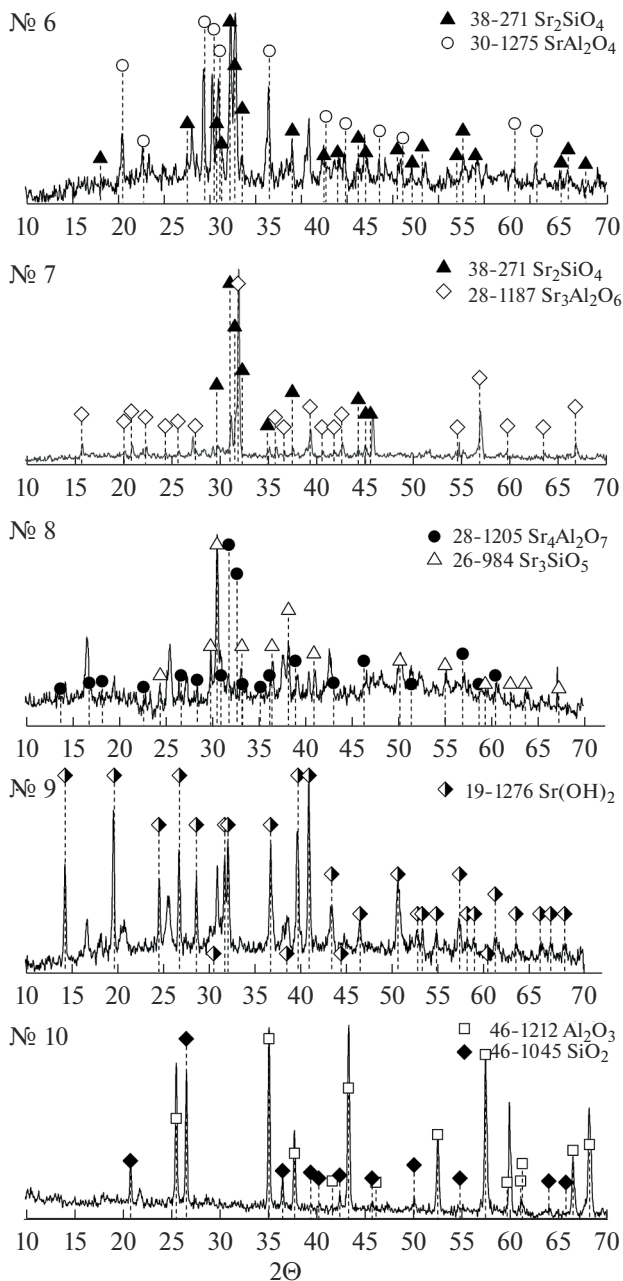


Рис. 4. Дифрактограммы образцов № 6, 8–10, отожженных при температуре 1523 К в течение 24 ч, и № 7 – в течение 12 ч.

№ 9, выдержанного в течение 12 и 24 ч при температуре 1523 К практически идентичны, взаимодействие между компонентами не обнаруживается. В образце № 8 после 12-ти часовой выдержки при температуре 1523 К наряду с силикатом и алюминатом

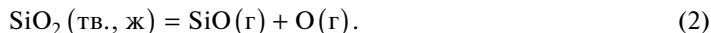
Таблица 2. Фазовый состав образцов в системе SrO–Al₂O₃–SiO₂ после выдержки при температуре 1523 К в течение 12 и 24 ч и их температуры плавления ($T_{\text{пл}}$) по данным ВТМ

N	Мол. %			Фазовый состав		$T_{\text{пл}}$, К
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	1523 К 12 ч	1523 К 24 ч	
1	10	54	36	Al ₂ O ₃ SrAl ₂ Si ₂ O ₈	–	1848
2	20	48	32	SrAl ₂ Si ₂ O ₈ SrAl ₁₂ O ₁₉	–	1858
3	30	42	28	Sr ₆ Al ₁₈ Si ₂ O ₃₇ Sr ₂ Al ₂ SiO ₇	Sr ₆ Al ₁₈ - Si ₂ O ₃₇ SrAl ₂ Si ₂ O ₈	1833
4	40	36	24	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇ SrAl ₂ O ₄	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇ SrAl ₂ O ₄	1815
5	50	30	20	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇ SrAl ₂ O ₄	Sr ₂ Al ₂ SiO ₇ SrAl ₂ O ₄	1843
6	60	24	16	SrAl ₂ O ₄ Sr ₂ SiO ₄	SrAl ₂ O ₄ Sr ₂ SiO ₄	1929
7	70	18	12	Sr ₃ Al ₂ O ₆ Sr ₂ SiO ₄	–	1913
8	80	12	8	Sr ₃ SiO ₅ Sr ₄ Al ₂ O ₇ Sr(OH) ₂	Sr ₃ SiO ₅ Sr ₄ Al ₂ O ₇	1898
9	90	6	4	Sr(OH) ₂ SiO ₂	Sr(OH) ₂ SiO ₂	–
10	0	60	40	Al ₂ O ₃ SiO ₂	Al ₂ O ₃ SiO ₂	–

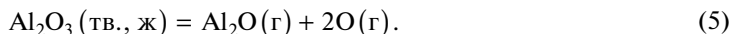
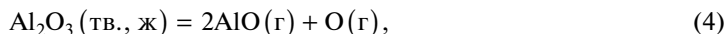
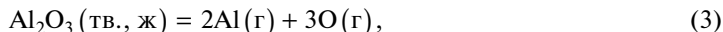
стронция (табл. 2) также регистрируется его гидроксид Sr(OH)₂, что свидетельствует о наличии остаточного, непрореагировавшего SrO в “горячем” образце. После увеличения изотермической выдержки до 24 ч оксид стронция полностью реагирует с образованием алюмината и силиката, и следов гидроксида стронция на рентгенограмме “холодного” образца № 8 уже не обнаруживается (рис. 4). Таким образом, мы наблюдаем пониженную реакционную способность оксидов не только у образца № 10, не содержащего SrO, но и у образца № 9, содержащего его значительный избыток.

В масс-спектрах пара над изученными образцами в температурном интервале 1950–2010 К фиксировались пики ионов Sr⁺ и SiO⁺, соотношение интенсивностей которых при фиксированной температуре зависело от начального состава образца. При изотермической выдержке интенсивности ионных токов Sr⁺ и SiO⁺ постепенно уменьшались. В масс-спектрах пара над образцами №№ 1–3 и № 10 также были зарегистрированы ионы WO₂⁺ и WO₂⁺, образующиеся при ионизации соответствующих молекул, которые являются результатом взаимодействия образцов с материалом эффузионной камеры. Для поиска молекулярных предшественников ионов Sr⁺ и SiO⁺ измеряли их энергии появления методом исчезающего ионного тока [36]. Полученные величины, равные 5.8 ± 0.3 и 11.5 ± 0.3 эВ соответственно, совпадают с энергиями ионизации атомарного стронция и монооксида кремния [37]. При увеличении температуры до 2250 К в масс-спектрах пара появлялись ионы Al⁺, AlO⁺ и Al₂O⁺ с энергиями появления 6.1, 9.6 и 7.9 эВ соответственно. Анализ масс-спектров пара над изученными образцами и величины энергии появления ионов масс-спектров пара свидетельствуют о

том, что в температурном интервале 1950–2010 К в пар переходят SiO, атомарные стронций и кислород согласно уравнениям реакции (1) и (2).



В конденсированной фазе при этом накапливается оксид алюминия, который переходит в пар при более высокой температуре согласно уравнениям (3–5).



Парциальные давления атомарного стронция и SiO определялись методом сравнения ионных токов [36] по уравнениям (6) и (7) соответственно.

$$p(\text{Sr}) = p_0(\text{Sr}) \frac{I(\text{Sr}^+)}{I_0(\text{Sr}^+)}, \quad (6)$$

$$p(\text{SiO}) = p_0(\text{SiO}) \frac{I(\text{SiO}^+)}{I_0(\text{SiO}^+)}. \quad (7)$$

Здесь p и p_0 – парциальные давления пара над образцом и стандартом давления, I и I_0 – интенсивности ионных токов в масс-спектрах пара над образцом и стандартом. Величины p_0 вычислялись по уравнениям (8) [8] и (9) [27] соответственно.

$$\lg p(\text{Sr, Па}) = \frac{-21839 \pm 547}{T} + (11.35 \pm 0.30), \quad (8)$$

$$\lg p(\text{SiO, Па}) = \frac{-24676 \pm 552}{T} + (13.07 \pm 0.01). \quad (9)$$

Парциальное давление кислорода экспериментально не измерялось по целому ряду причин. В частности, молекулярные пучки атомарного и молекулярного кислорода неоднократно пролетают область ионизации, не конденсируясь на холодных деталях масс-спектрометра. Это значительно искажает количественные характеристики. Кроме того, кислород присутствует в остаточных газах масс-спектрометра. Кислород, эффундирующий из камеры Кнудсена, не перекрывается заслонкой масс-спектрометра, отделяющей полезный сигнал от фонового. Вследствие этого парциальное давление атомарного кислорода вычислялось по уравнению (10) [38].

$$p(\text{O}) = p(\text{Sr}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{Sr})}} + p(\text{SiO}) \sqrt{\frac{M(\text{O})}{M(\text{SiO})}}, \quad (10)$$

где M – молекулярная масса соответствующей частицы. Использование двояной однотемпературной камеры Кнудсена позволило определить величины активностей SrO и SiO₂ в конденсированной фазе по уравнениям (11) и (12).

$$a(\text{SrO}) = \frac{p(\text{SrO})}{p_0(\text{SrO})} = \frac{p(\text{Sr}) p(\text{O})}{p_0(\text{Sr}) p_0(\text{O})} = \frac{p^2(\text{Sr})}{p_0^2(\text{Sr})}, \quad (11)$$

$$a(\text{O}_2) = \frac{p(\text{SiO}_2)}{p_0(\text{SiO}_2)} = \frac{p(\text{SiO}) p(\text{O})}{p_0(\text{SiO}) p_0(\text{O})} = \frac{p^2(\text{SiO})}{p_0^2(\text{SiO})}. \quad (12)$$

Таблица 3. Парциальные давления молекулярных форм пара над изученными образцами системы SrO–Al₂O₃–SiO₂, значения активностей компонентов конденсированной фазы, а также энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса при температуре 2000 К

№ образца	Состав образца, мол. %			p_i , Па			a_i			$-\Delta G(T)$, кДж	$-\Delta G^E(T)$, кДж
	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂	Sr	SiO	O	SrO	Al ₂ O ₃	SiO ₂		
10	0	60	40	–	3.45	2.07	0	0.50	0.41	12.9	1.7
1	10	54	36	4.7×10^{-3}	2.96	1.77	3.0×10^{-6}	0.25	0.30	20.3	12.6
2	20	48	32	7.9×10^{-3}	2.16	1.29	8.6×10^{-6}	0.13	0.16	32.3	23.6
3	30	42	28	1.5×10^{-2}	1.91	1.14	3.3×10^{-5}	2.2×10^{-2}	0.125	43.9	34.9
4	40	36	24	6.1×10^{-2}	1.40	0.84	5.1×10^{-4}	3.4×10^{-3}	6.7×10^{-2}	47.6	38.7
5	50	30	20	9.3×10^{-2}	0.64	0.43	1.2×10^{-3}	1.8×10^{-4}	1.4×10^{-2}	56.5	48.0
6	60	24	16	0.12	0.50	0.31	2.0×10^{-3}	3.6×10^{-6}	8.7×10^{-3}	62.3	54.5
7	70	18	12	0.93	0.19	0.52	0.12	2×10^{-10}	1.3×10^{-3}	65.4	58.9
8	80	12	8	1.96	–	0.84	0.53	–	–	–	–
9	90	6	4	2.69	–	1.15	1.00	–	–	–	–

При температуре 2000 К, образцы №№ 1–8, согласно фазовой диаграмме системы SrO–Al₂O₃–SiO₂ [28, 39], относятся к области гомогенного расплава. Это дало возможность определить активность оксида алюминия по уравнению Гиббса–Дюгема, представленному для данной системы в дифференциальной (13) и интегральной (14) формах. Интегрирование проводили графическим методом с экстраполяцией на бесконечное разбавление [40].

$$x(\text{SrO}) d \ln a(\text{SrO}) + x(\text{Al}_2\text{O}_3) d \ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) + x(\text{SiO}_2) d \ln a(\text{SiO}_2) = 0, \quad (13)$$

$$\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3) = - \int_{\ln a^0(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{SrO})}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln a(\text{SrO}) - \int_{\ln a^0(\text{Al}_2\text{O}_3)}^{\ln a(\text{Al}_2\text{O}_3)} \frac{x(\text{SiO}_2)}{x(\text{Al}_2\text{O}_3)} d \ln a(\text{SiO}_2). \quad (14)$$

Полученные для образцов №№ 1–7 величины активностей всех трех компонентов конденсированной фазы, позволили определить величины энергий Гиббса и избыточных энергий Гиббса по уравнениям (15) и (16) соответственно.

$$G = \sum x_i \ln a_i, \quad (15)$$

$$G^E = \sum x_i \ln \gamma_i. \quad (16)$$

Здесь x_i – мольная доля i -го компонента расплава, a_i – величина активности i -го компонента, γ_i – коэффициент активности i -го компонента. Полученные данные представлены в табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Согласно данным, представленным в табл. 2, фазовый состав образцов практически не зависит от времени изотермической выдержки при температуре 1523 К. Единственный случай обнаружения различия в фазовом составе образцов после 12 и 24 ч выдержки при температуре 1523 К связан с образцом № 3 (табл. 2). Через 12 ч термообработки в нем фиксируется смесь двух фаз Sr₆Al₁₈Si₂O₃₇ + Sr₂Al₂SiO₇, а через 24 ч – Sr₆Al₁₈Si₂O₃₇ + SrAl₂Si₂O₈. Таким образом, при увеличении времени термообработки образуется алюмосиликат с меньшим содержанием стронция и с большим – кремнезема.

Как было сказано выше, в образце № 10 после суточной термообработки муллита не образуется, образец остается смесью кварца и корунда, как и исходная шихта. По данным [41] Al_2O_3 и SiO_2 имеют низкую реакционную способность, что затрудняет прямой твердофазный синтез и требует существенного повышения температуры обжига. Синтез однофазного муллита сопряжен со значительными трудностями, главным образом из-за низкой диффузионной подвижности катионов алюминия и кремния через слой муллита, образующегося на границе между частицами исходных оксидов. Даже длительный обжиг реакционной смеси при повышенных температурах не позволяет довести реакцию до конца. Образование муллита из чистых оксидов кремния и алюминия происходит при температуре порядка 1873 К [42]. Поскольку изучение парообразования системы $3\text{Al}_2\text{O}_3\text{--}2\text{SiO}_2$ проводилось при более высокой температуре, то муллит образовывался непосредственно в эффузионной камере. Свидетельством тому является уменьшение величины активности SiO_2 с 1 до 0.41 и определенная нами энтальпия реакции (13), в пределах погрешности совпадающая со справочными данными [43]. Определение температурной зависимости интенсивности ионного тока SiO^+ в масс-спектре пара над образцом № 10 (муллит $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$), позволило получить уравнение зависимости парциального давления SiO от температуры (17) в температурном интервале 1871–2053 К и определить величину энтальпии реакции (18) при температуре 1995 К, равную 2108 ± 155 кДж.

$$\lg p(\text{SiO}, \text{Па}) = -\frac{27526 \pm 2046}{T} + (12.61 \pm 0.96), \quad (17)$$



Полученные нами экспериментальные данные по определению величин активности компонентов конденсированной фазы свидетельствуют о том, что изученная нами система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Это связано с тем, что система $\text{SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ образована оксидами, отличающимися по своим кислотно-основным свойствам. Оксид стронция – типичный основной оксид, и образует с амфотерным оксидом алюминия и кислотным диоксидом кремния термически прочные соединения. В частности, оксид алюминия образует с диоксидом кремния муллит, $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, а в системе $\text{SrO--Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$, согласно данным [28], существуют трехкомпонентные соединения: анортит, $(\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$, геленит $(\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7)$ и $\text{Sr}_6\text{Al}_{18}\text{Si}_2\text{O}_{37}$.

При взаимодействии оксида стронция с материалом камеры могут образовываться газообразные вольфраматы стронция [44]. Отсутствие в масс-спектрах пара над изученными образцами ионов SrWO_3^+ и SrWO_3^+ , по-видимому, связано с низкими парциальными давлениями SrO и оксидов вольфрама.

Величина энтальпии реакции (18), пересчитанная на температуру 298 К с помощью справочных данных [43], составила 2143 ± 158 кДж. Значение энтальпии образования муллита из оксидов при температуре 1995 К составляет -96 ± 160 кДж/моль, а при температуре 298 К равно -20 ± 160 кДж/моль. Определенная в данной работе величина энтальпии образования муллита, равная -6869 ± 160 кДж/моль, хорошо согласуется с величиной -6819.2 кДж/моль, приведенной в справочнике [43]. Полученные значения активностей оксидов кремния и алюминия для образца № 10, отвечающего составу муллита, отличаются от данных, представленных в работах [16, 16, 21–23]. По нашему мнению, активность Al_2O_3 , определенная в этих работах, и равная единице, относится не к соединению $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$, а к области фазовой диаграммы $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Область существования муллита достаточно узкая, поэтому переход от $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$ к $\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13} + \text{Al}_2\text{O}_3$ при высоких температурах происходит достаточно быстро за счет преимущественного удаления оксида кремния из системы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом высокотемпературной дифференциальной масс-спектрометрии изучены процессы парообразования системы $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ при температуре 2000 К в области концентраций от 90 до 10 мол. % SrO и мольном соотношении $x(\text{Al}_2\text{O}_3)/x(\text{SiO}_2)$, равном 1.5. Образцы синтезированы методом твердофазового синтеза из SrCO_3 , Al_2O_3 и SiO_2 марки “ч. д. а.”. Идентификация полученных образцов проводилась методом рентгенофазового анализа. Установлено, что увеличение времени термообработки с 12 до 24 ч при температуре 1523 К для большинства образцов не приводит к существенному изменению фазового состава. Методом высокотемпературной микроскопии определены температуры плавления синтезированных образцов, лежащие в интервале 1815–1929 К. Показано, что различие летучестей оксидов, образующих систему, приводит к избирательному испарению оксидов стронция и кремния и накоплению оксида алюминия в конденсированной фазе. Применение метода дифференциальной высокотемпературной масс-спектрометрии с использованием индивидуальных оксидов стронция и кремния в качестве стандартов позволило определить значения активностей SrO и SiO_2 при температуре 2000 К во всем концентрационном диапазоне составов. Для области гомогенного расплава по уравнению Гиббса–Дюгема были вычислены величины активности оксида алюминия и определены энергии Гиббса и избыточные энергии Гиббса. Установлено, что изученная система характеризуется отрицательным отклонением от идеального поведения. Для муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) определена величина стандартной энтальпии образования, равная -6869 ± 160 кДж/моль.

Работа выполнена в рамках государственного задания на НИР ИХС РАН (№ 0081-2022-0005) субсидия Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Чайникова А.С., Ваганова М.Л., Щеголева Н.Е., Лебедева Ю.Е. Технологические аспекты создания радиопрозрачных стеклокристаллических материалов на основе высокотемпературных алюмосиликатных систем (обзор) // Труды ВИАМ. 2015. № 11. С. 24–37. [Chainikova A.S., Vaganova M.L., Schegoleva N.E., Lebedeva Y.E. Technological aspects of the creation of radio-transparent glass-crystal materials based on high-temperature aluminosilicate systems (review). // Works of VIAM. 2015. № 11. P. 24–37].
2. Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Федоренко Е.Ю., Трусова Ю.Д. Перспективные радиопрозрачные керамические материалы для ракетной и космической техники. // Вестник НТУ. Серия: Химия, химическая технология и экология. 2014. № 28. С. 72–79. [Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Zakharov A.V., Fedorenko E.Y., Trusova Y.D. Promising radio-transparent ceramic materials for rocket and space technology // Bulletin of NTU. Series: Chemistry, Chemical Technology and Ecology. 2014. № 28. P. 72–79].
3. Shabanova G.N., Taranenkova V.V., Korogodskaya A.N., Kristich E.V. Structure of the $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ system (review) // Glass and Ceramics. 2003. V. 60. № 1–2. P. 43–46.
4. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Fedorenko E.Y., Zakharov A.V. Ceramic radiotransparent materials on the basis of $\text{BaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ and $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ systems // J. Silicate Based Composite Mater. 2015. V. 67. № 1. P. 20–23.
5. Казенас Е.К., Цветков Ю.В. Испарение оксидов. М.: Наука. 1997. 543 с. [Kazenas E.K., Tsvetkov Yu.V. Evaporation of oxides. M.: Nauka, 1997. 543 p. (in Russian)].
6. Ye X.Y., Zhuang W.D., Wang J.F., Yuan W.X., Qiao Z.Y. Thermodynamic description of $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system and comparison with similar systems // J. Phase Equilib. Diffus. 2007. V. 28. № 4. P. 362–368.
7. Гантис Ф., Чемекова Т.Ю., Удалов Ю.П. Система $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ // ЖХХ. 1979. Т. 24. № 2. С. 471–475. [Gantis F., Chemekova T.Y., Udalov Y.P. $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system // Rus. J. Inorg. Chem. 1979. V. 24. № 2. P. 471–475.]
8. Lopatin S.I., Shugurov S.M., Tyurnina N.G., Tyurnina Z.G., Balabanova E.A. Vaporization and thermodynamic properties of the $\text{SrO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ system studied by Knudsen effusion mass spectrometry // Rapid Commun. Mass Spectr. 2022. V. 36. e9298.
9. Диаграммы состояния силикатных систем. Т. 1. / Под ред. В.П. Барзаковского. Л.: Наука, 1969. 784 с. [Phase diagrams of silicate systems. V. 1. / Ed. V.P. Barzakovsky. L.: Nauka, 1969. 784 p.]
10. Столярова В.Л., Лопатин С.И., Тюрнина Н.Г. Масс-спектрометрическое исследование процессов испарения и термодинамических свойств расплавов системы $\text{SrO}-\text{SiO}_2$. // Докл.

- Академии Наук. 2006. Т. 411. № 2. С. 220–222. [*Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Tyurnina N.G.* A mass spectrometric study of evaporation processes and thermodynamic properties of SrO–SiO₂ melts // *Doklady Physical Chemistry*. 2006. V. 411. № 1. P. 309–311].
11. *Лопатин С.И., Шугуров С.М., Столярова В.Л., Тюрнина Н.Г.* Термодинамические свойства силикатных стекол и расплавов II. Система SrO–SiO₂ // *ЖОХ*. 2006. Т. 76. Вып. 12. С. 1966–1973. [*Lopatin S.I., Shugurov S.M., Stolyarova V.L., Tyurnina N.G.* Thermodynamic properties of silicate glasses and melts: II. System SrO–SiO₂ // *Rus. J. Gen. Chem.* 2006. V. 76. № 12. P. 1878–1884].
 12. *Staronka A., Pham H., Rolin M.* Etude du systeme silicaalumine per la methode des courbes de refroidissement // *Rev. Intern. Hautes Temp. Refr.* 1968. V. 5. № 2. P. 111–115.
 13. *Стрелков К.К., Кащеев И.Д.* Диаграмма состояния системы Al₂O₃–SiO₂ // *Огнеупоры*. 1995. № 8. С. 11–14. [*Strelkov K.K., Kascheev I.D.* Phase diagram of the Al₂O₃–SiO₂ sustem // *Ogneupory*. 1995. № 8. P. 11–14].
 14. *Holm J.L., Kleppa O.J.* Thermodynamic Properties of Aluminium Silicates // *Am. Miner.* 1966. V. 51. № 11–12. P. 1608–1622.
 15. *Shornikov S.I., Stolyarova V.L., Shultz M.M.* High Temperature Mass Spectrometric Study of 3Al₂O₃–2SiO₂ // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 1994. V. 8. № 5. P. 478–480.
 16. *Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М.* Процессы испарения и термодинамические свойства муллита // *Докл. АН*. 1994. Т. 336. № 3. С. 368–371.
 17. *Зайцев А.И., Лутвина А.Д., Могутнов Б.М.* Термодинамические свойства муллита 3Al₂O₃–2SiO₂ // *Неорган. материалы*. 1995. Т. 31. № 6. С. 768–772.
 18. *Bjorkvall J., Stolyarova V.L.* A Mass Spectrometric Study of Al₂O₃–SiO₂ Melts Using a Knudsen Cell // *Rapid Commun. Mass Spectrom.* 2001. V. 15. № 10. P. 836–842.
 19. *Aksay I.A., Pask J.A.* Stable and Metastable Equilibria in the System SiO₂–Al₂O₃ // *J. Amer. Ceram. Soc.* 1975. V. 58. № 11–12. P. 507–512.
 20. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* Процессы испарения и термодинамические свойства системы Al₂O₃–SiO₂ // *Докл. АН*. 1999. Т. 364. № 5. С. 643–646. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y., Shiltz M.M.* Vaporization processed and thermodynamic properties of the Al₂O₃–SiO₂ system // *Doklady Akademii Nauk*. 1999. V. 364. № 5. P. 643–646.]
 21. *Shornikov S.I., Archakov I.Yu.* Vaporization Processes and Phase Relations in the Al₂O₃–SiO₂ System // *Electrochem. Soc. Proceedings* 1999. V. 99–38. P. 339–348.
 22. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемекова Т.Ю.* Масс–спектрометрическое исследование процессов испарения и фазовых равновесий в системе Al₂O₃–SiO₂ // *ЖФХ*. 2000. Т. 74. № 5. С. 775–782. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y., Chemekova T.Y.* A mass–spectrometric study of vaporization in the Al₂O₃–SiO₂ system // *Rus. J. Phys. Chem.* 2000. V. 74. № 5. P. 775–782.]
 23. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю.* Масс–спектрометрическое определение термодинамических свойств расплавов системы Al₂O₃–SiO₂ // *ЖФХ*. 2000. Т. 74. № 5. С. 783–788. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y.* A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of Al₂O₃–SiO₂ melts // *Rus. J. Phys. Chem.* A. 2000. V. 74. № 5. P. 684–688.]
 24. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* Масс–спектрометрическое исследование термодинамических свойств твердых фаз системы Al₂O₃–SiO₂ // *ЖФХ*. 2003. Т. 77. № 7. С. 1159–1165. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y., Shiltz M.M.* A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of solid phases in the Al₂O₃–SiO₂ system // *Rus. J. Phys. Chem.* 2003. V. 77. № 7. P. 1159–1166.]
 25. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М.* Масс–спектрометрическое исследование термодинамических свойств муллита // *ЖФХ*. 2003. Т. 77. № 7. С. 1166–1173. [*Shornikov S.I., Archakov I.Y., Shiltz M.M.* A mass spectrometric study of the thermodynamic properties of mullite // *Rus. J. Phys. Chem.* 2003. V. 77. № 7. P. 1166–1174.]
 26. *Столярова В.Л., Лопатин С.И., Бондарь В.В.* Масс–спектрометрическое исследование системы Al₂O₃–SiO₂ // *Докл. АН*. 2004. Т. 399. № 5. С. 644–646. [*Stolyarova V.L., Lopatin S.I., Bondar' V.V.* Mass–spectrometric study of system Al₂O₃–SiO₂ // *Doklady Akademii Nauk*. 2004. V. 399. № 5. P. 644–646].
 27. *Бондарь В.В., Лопатин С.И., Столярова В.Л.* Термодинамические свойства системы Al₂O₃–SiO₂ при высоких температурах. // *Неорган. материалы*. 2005. Т. 41. № 4. С. 434–441. [*Bondar' V.V., Lopatin S.I., Stolyarova V.L.* High–temperature thermodynamic properties of the Al₂O₃–SiO₂ system // *Inorgan. Mater.* 2005. V. 41. № 4. P. 362–369].
 28. *Диаграммы состояния силикатных систем.* / Под. ред. Торопова Н.А. Т. 3 Тройные системы. Л.: Наука, 1972. 448 с. [Phase diagrams of silicate systems. / Ed. Toropov N.A. V. 3. Triple systems. L.: Nauka, 1972. 448 p].
 29. *Shukla A.* Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline–earth oxides. Montreal. 2012. 349 p.
 30. *Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Fedorenko E.Y., Prytkina M.S.* Thermodynamic analysis of solid phase reactions in SrO–Al₂O₃–SiO₂ system // *Funct. Mater.* 2016. V. 23. № 1. P. 71–74.
 31. *Dear P.S.* Sub–Liquidus Equilibria for the Ternary System SrO–Al₂O₃–SiO₂ // *Bull. Virginia Polytechnic Institute, Blacksburg*, 1957. V. 50. № 11. P. 3–13. Eng. Expt. Sta. Ser. 121.

32. *Starczewski M.* Treatise on solid-state reactions in the ternary system SrO–Al₂O₃–SiO₂, *Zesz. Nauk. Politech. Śląskiej* 22. 1964. P. 5–75.
33. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Справочник под ред. В.П. Глушко. М.: Наука, 1978–1982. [Thermodynamic properties of individual substances. / Handbook (Ed. V.P. Glushko). M.: Nauka, 1978–1982].
34. *Торопов Н.А., Келер Э.К., Леонов А.И., Румянцев П.Ф.* Высокотемпературный микроскоп // Вестник АН СССР. 1962. № 3. С. 46–48. [*Toropov N.A., Keler E.K., Leonov A.I., Rumyantsev P.F.* High-temperature microscope // *Vestnik AN SSSR*. 1962. № 3. P. 46–48].
35. *Лисачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В., Федоренко Е.Ю., Прыткина М.С., Рябинин А.В.* Космическая техника // Ракетное вооружение. 2015. Т. 74 № 3. [*Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Zakharov A.V., Fedorenko Ye.Yu., Prytkina M.S., Ryabinin A.V.* Kosmicheskaya tekhnika. *Raketnoye vooruzheniye*. 2015. V. 74. № 3. (In Russian)].
36. *Sidorov L.N., Lopatin S.I.* High Temperature Chemistry Applications of Mass Spectrometry, Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering. Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition). 2017. P. 95–102.
37. *Lias S.G., Bartmess J.E., Liebman J.F., Holmes J.L., Levin R.D., Mallard W.G.* Gas-phase ion and neutral thermochemistry. *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr. J. Phys. Chem. Ref. Data*. 1988. V. 17. Suppl. 1. P. 1–861.
38. *Zeifert P.L.* Measurement of vapor pressure of refractories, in: *I.E. Kempbell* (Ed.), *High Temperature Technology*, John Wiley, N.Y., 1956. P. 485–496.
39. *Shukla A.* Development of a critically evaluated thermodynamic database for the systems containing alkaline-earth oxides. Montreal. 2012. 349 p.
40. *Морачевский А.Г., Воронин Г.Ф., Гейдерих В.А., Куценко И.Б.* Электрохимические методы исследования в термодинамике металлических систем. М.: ИКЦ “Академкнига”, 2003. 334 с. [*Morachevskii A.G., Voronin G.F., Geiderikh V.A., Kutsenok I.B.* Electrochemical methods of research in the thermodynamics of metallic systems. ИКТs: Moscow, 2003. 334 p. (in Russian)]
41. *Карagedов Г.Р.* Механохимически стимулированный синтез однофазного муллита. // Химия в условиях устойчивого развития. 1998. Т. 6. С. 161–163. [*Karagedov G.R.* Mechanochemically stimulated synthesis of single-phase mullite. // *Chemistry in conditions of sustainable development*. 1998. V. 6. P. 161–163. (in Russian)]
42. *Балкевич В.Л.* Техническая керамика. Стройиздат, Москва, 1984. 256 с. [*Balkevich V.L.* Technical ceramics. Stroyizdat: Moscow, 1984. 256 p.].
43. *Chase M.W.* NIST–JANAF Thermochemical Tables. 4-th Edition // *J. Phys. Chem. Ref. Data. Monogr.* 9. 1998. P. 1–1961.
44. *Лопатин С.И., Семенов Г.А., Шугуров С.М.* Термохимическое исследование газообразных солей кислородсодержащих кислот. XIII. Молибдаты и вольфраматы щелочноземельных металлов // ЖОХ. 2003. Т. 73. Вып. 2. С. 187–193. [*Lopatin S.I., Semenov G.A., Shugurov S.M.* Thermochemical Study of Gaseous Salts of Oxygen-containing Acids: XIII. Molybdates and Tungstates of Alkaline–Earth Metals // *Rus. J. Gen. Chem.* 2003. V. 73. № 2. P. 169–175.]