

УДК 666.651

doi:10.20998/2413-4295.2025.02.15

**ФАЗОУТВОРЕННЯ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ ДЛЯ  
АНТЕННО-ХВИЛЬОВОДНИХ СИСТЕМ****О. Ю. ФЕДОРЕНКО<sup>1</sup>, Я. М. ПІТАК<sup>1</sup>, Н. А. КРИВОБОК<sup>2</sup>, В. В. ВОЛОЩУК<sup>3\*</sup>,  
А. В. ЗАХАРОВ<sup>3</sup>, В. В. ЗАГОРОДНИЙ<sup>4</sup>**<sup>1</sup> кафедра технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА<sup>2</sup> кафедра фізичної хімії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА<sup>3</sup> науково-дослідна частина, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків, УКРАЇНА<sup>4</sup> кафедра квантової радіофізики, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, Київ, УКРАЇНА  
\*e-mail: valenty93vol@gmail.com

**АНОТАЦІЯ** Функціональні керамічні матеріали на основі оксидних систем зберігають провідні позиції серед матеріалів технічного призначення завдяки поєднанню широкої доступності сировинних компонентів, високої хімічної інертності, термостійкості, а також здатності до формування складних багатofазних структур. Серед таких систем особливу увагу привертають оксидні трикомпонентні системи, основну роль в яких відіграють алюмосилікатні сполуки. У роботі представлено комплексне дослідження процесів фазоутворення при синтезі барієвих та стронцієвих алюмосилікатів із шихт стехіометричного складу на основі технічної сировини. Застосовано методи термічного аналізу (ДТА, ТГ, ДТГ) у поєднанні з рентгенофазовим аналізом для встановлення температурних діапазонів стабільності проміжних фаз і послідовності фазових перетворень у межах 40...1500 °С. Для системи BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> виявлено, що утворення первинних барієвих силікатів (Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>) відбувається за температур 270 – 390 °С, тоді як формування цельзіану фіксується від 990 °С з переходом у гексацельзіан при 1180–1190 °С. Описано роль проміжних фаз – алюмінатів барію та поліморфних модифікацій кварцу та карбонату барію – у механізмі синтезу. В системі SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> синтез славсоніту відбувається через послідовне утворення фаз SrSiO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> та Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>. Основна стадія синтезу славсоніту реалізується в межах 1070 – 1200 °С. За умов дефіциту SiO<sub>2</sub> описано альтернативний механізм через розклад Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>. Встановлено, що через утворення Sr-геленіту подальший нагрів до 1500 °С не забезпечує повного синтезу цільової фази. Експериментальні дані повністю відповідають термодинамічним розрахункам та підтверджують складний багатостадійний характер формування фаз цельзіану та славсоніту, в якому суттєве значення мають як термохімічні процеси, так і поліморфні трансформації. Отримані результати дають змогу визначити оптимальні температурні режими, механізми реакцій та вплив складу шихти на синтез, що є важливим для вдосконалення технологій отримання функціональної цельзіанової та славсонітової кераміки.

**Ключові слова:** славсоніт; цельзіан; керамічні матеріали; диференційно-термічний аналіз; рентгено-фазовий аналіз; фазоутворення.

**PHASE FORMATION OF FUNCTIONAL CERAMIC MATERIALS FOR  
ANTENNA-WAVEGUIDE SYSTEMS****O. FEDORENKO<sup>1</sup>, Ya. PITAK<sup>1</sup>, N. KRYVOBOK<sup>2</sup>, V. VOLOSHCHUK<sup>3</sup>, A. ZAKHAROV<sup>3</sup>,  
V. ZAGORODNIY<sup>4</sup>**<sup>1</sup> Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamel Technology, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE<sup>2</sup> Department of Physical Chemistry, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE<sup>3</sup> Scientific and Research Department, National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", Kharkiv, UKRAINE<sup>4</sup> Department of Quantum Radiophysics, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kyiv, UKRAINE

**ABSTRACT** Functional ceramic materials based on oxide systems retain their leading positions among technical materials due to the combination of wide availability of raw materials, high chemical inertness, thermal stability, and the ability to form complex multiphase structures. Among such systems, oxide three-component systems, in which aluminosilicate compounds play the main role, attract special attention. The paper presents a comprehensive study of phase formation processes during the synthesis of barium and strontium aluminosilicates from stoichiometric mixtures based on technical raw materials. Thermal analysis methods (DTA, TG, DTG) in combination with X-ray phase analysis were used to establish the temperature ranges of stability of intermediate phases and the sequence of phase transformations within the range of 40...1500 °C. For the BaO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system, it was found that the formation of primary barium silicates (Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub>) occurs at temperatures of 270 – 390 °C, while the formation of celsian is recorded from 990 °C with a transition to hexacelsian at 1180–1190 °C. The role of intermediate phases – barium aluminates and polymorphic modifications of quartz and barium carbonate – in the synthesis mechanism is described. In the SrO – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – SiO<sub>2</sub> system, the synthesis of slavsonite occurs through the sequential formation of the phases SrSiO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>, Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>. The main stage of slavsonite synthesis is realized within 1070 – 1200 °C. Under conditions of SiO<sub>2</sub> deficiency, an alternative mechanism through the decomposition of Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> has been described. It was found that due to the formation of Sr-

*helenite, further heating to 1500°C does not ensure complete synthesis of the target phase. Experimental data fully correspond to thermodynamic calculations and confirm the complex multi-stage nature of the formation of celsian and slavsonite phases, in which both thermochemical processes and polymorphic transformations are of significant importance. The results obtained allow us to determine the optimal temperature regimes, reaction mechanisms and the influence of the charge composition on the synthesis, which is important for improving the technologies for obtaining functional celsian and slavsonite ceramics.*

**Keywords:** slavsonite; celsian; ceramic materials; differential thermal analysis; X-ray phase analysis; phase formation.

## Вступ

У сучасних антенно-хвильоводних системах зростає необхідність у використанні функціональних матеріалів з керованими електрофізичними параметрами, зокрема у високочастотних діапазонах: С- (4-8 ГГц), К- (18-27 ГГц) та міліметрові хвилі (30-300 ГГц). Основними вимогами до таких матеріалів є низькі показники діелектричної проникності ( $\epsilon$ ) та тангенсу діелектричних втрат ( $\tan \delta$ ), стабільність властивостей у широкому температурному діапазоні, а також технологічна сумісність із сучасними методами виготовлення, такими як низько-температурне спікання та адитивні технології [1-3].

Функціональна кераміка на основі оксидних систем продовжує займати провідні позиції завдяки комбінації доступності сировини, хімічної інертності, термічної стабільності та можливості створення складних фазових композицій. Особливо перспективними є системи типу RO –  $\text{Al}_2\text{O}_3$  –  $\text{SiO}_2$ , основними сполуками яких виступають алюмосилікати [4]. Вони характеризуються хорошими радіопрозорими властивостями та можуть бути використані як у структурних елементах, так і в діелектричних резонаторах та фільтрах.

Виходячи з того, що антенно-хвильоводні системи можуть піддаватися нагріву до 1500 °C та вище, перетинаючи щільні шари атмосфери, при їх виготовленні необхідно використовувати кристалічні фази з високою температурою плавлення та досить низькими показниками ТКЛР, щоб уникнути утворення руйнівних напружень матеріалу в процесі різких змін температури.

За даними робіт [5-12] шляхом порівняльного аналізу властивостей кристалічних фаз різних алюмосилікатів визначено найбільш перспективні сполуки для використання в якості матриці під час виготовлення структурних елементів для авіаційних об'єктів. Зокрема, фази цельзіану ( $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) та славсоніту ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) за комплексом властивостей задовольняють вимоги до РПМ за показниками діелектричних властивостей ( $\epsilon$  – 6,0 - 7,0,  $\tan \delta$  –  $10^{-4}$  -  $10^{-3}$ ), характеризуються високою температурою плавлення (1654 °C та 1740 °C відповідно) і відносно низьким тепловим розширенням (ТКЛР  $6,5 \cdot 10^{-6}$  1/K і  $2,7 \cdot 10^{-6}$  1/K відповідно), що створює передумови для отримання жаростійких і термостійких радіопрозорих керамічних матеріалів на їх основі.

Виготовлення керамічних виробів складається з декількох стадій, на яких матеріал проходить через різні фізико-хімічні перетворення. Синтез є одним із ключових етапів у технологічному процесі виготовлення радіопрозорих керамічних виробів

[7,13-15]. На цьому етапі відбувається утворення цільової керамічної фази або композитного матеріалу шляхом термічної обробки сировинної суміші. Мета синтезу – забезпечити однорідний фазовий склад, високу чистоту та необхідні фізико-хімічні властивості матеріалу. Саме на цьому етапі закладається мікроструктурна організація, яка визначає кінцеві електрофізичні властивості кераміки.

Основна увага при розробці таких матеріалів приділяється вивченню фазоутворення під час термообробки. Диференційно-термічний аналіз (ДТА) – інформативний метод, що дозволяє дослідити температурні межі фазових перетворень, характер реакційних стадій, а також оптимальні умови для формування цільових фаз. Це дозволяє визначити оптимальні температури спікання, уникнути небажаних фазових домішок та забезпечити стабільність діелектричних характеристик у високочастотному застосуванні.

Таким чином, дана робота зосереджується на комплексному термічному аналізі фазоутворення славсоніту та цельзіану з використанням ДТА як базового інструменту дослідження.

## Мета роботи

Метою роботи є встановлення термодинамічних і фазових умов синтезу славсоніту та цельзіану, що забезпечать високі функціональні показники захисних елементів для використання в сучасних антенно-хвильоводних системах.

## Виклад основного матеріалу

Для вивчення фазових перетворень в сировині та матеріалах при їх термічному нагріві в роботі застосовували метод термічного аналізу з використанням синхронного термічного аналізатора STA 409PC. Прилад дозволяє отримати диференційно-термічні криві нагріву та охолодження, криві зміни маси матеріалів та диференційні криві зміни маси при нагріві та охолодженні.

## Обговорення результатів

*Фазові перетворення під час синтезу славсоніту*

З метою встановлення закономірностей фазоутворення під час синтезу славсоніту було проведено дослідження шихти стехіометричного складу, виготовленої з використанням технічної сировини, із застосуванням методів термічного аналізу.

Раніше виконані термодинамічні розрахунки [16] для реакцій, що відбуваються в системі  $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  за температур 400 – 1600 °С, засвідчили, що синтез славсоніту переважно реалізується через формування таких проміжних фаз як силікати та алюмінати стронцію. При цьому встановлено, що процес утворення силікатів стронцію ініціюється вже за температури близько 400 °С. Синтез славсоніту, згідно з розрахунками, відбувається за участі силікату стронцію, тоді як алюмінати стронцію розглядаються як попередники формування стронцієвого геленіту.

Результати рентгенофазового аналізу зразків, отриманих шляхом випалу шихти в температурному інтервалі 1000 – 1500 °С із витримкою протягом 10 хвилин за максимальної температури, підтвердили шляхи формування славсоніту, передбачені термодинамічними розрахунками. Також було встановлено послідовність фазових перетворень, що відбуваються під час термічної обробки шихти (табл. 1).

Таблиця 1 – Якісна характеристика взаємодії кристалічних фаз шихти при синтезі славсоніту

| T, °C | Кристалічні фази |                         |                 |              |                  |                           |                           |                                    |                                      |                                      |
|-------|------------------|-------------------------|-----------------|--------------|------------------|---------------------------|---------------------------|------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
|       | $\text{SiO}_2$   | $\text{Al}_2\text{O}_3$ | $\text{SrCO}_3$ | $\text{SrO}$ | $\text{SrSiO}_3$ | $\text{Sr}_2\text{SiO}_3$ | $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ | $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ | $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ | $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ |
| 1000  | +                | +                       | +               | +            | +                | +                         | -                         | -                                  | -                                    | -                                    |
| 1100  | +                | +                       | -               | +            | +                | -                         | -                         | +                                  | -                                    | +                                    |
| 1200  | +                | +                       | -               | +            | +                | -                         | +                         | +                                  | -                                    | +                                    |
| 1300  | +                | +                       | -               | -            | -                | -                         | +                         | -                                  | -                                    | +                                    |
| 1400  | +                | +                       | -               | -            | -                | -                         | -                         | -                                  | +                                    | +                                    |
| 1500  | -                | +                       | -               | -            | -                | -                         | -                         | -                                  | +                                    | +                                    |

За температури 1000 °С у досліджуваному матеріалі виявлено фази оксиду стронцію, силікату та ортосилікату стронцію. Окрім того, спостерігаються реліктові кристалічні компоненти шихти – глинозем, кварц і карбонат стронцію. Підвищення температури до 1100 °С супроводжується зникненням піків карбонату та ортосилікату стронцію, причому останній, ймовірно, трансформується в метасилікат стронцію внаслідок взаємодії з оксидом стронцію. У цьому температурному режимі також фіксуються фази славсоніту та алюмінату стронцію ( $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ), який зберігається і за температури 1200 °С.

При подальшому нагріванні до 1200 °С у рентгенофазовій картині з'являється нова фаза –  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . За температури 1300 °С піки оксиду стронцію, метасилікату стронцію та  $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  не спостерігаються, що призводить до зростання інтенсивності піків славсоніту та  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ . У зразку, випаленому при 1400 °С, поряд із домінуючими піками славсоніту виявляються слабо виражені залишкові фази кварцу та корунду, а також з'являються дифракційні максимуми Sr-геленіту ( $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ). За максимальної температури випалу

1500 °С у зразку ідентифіковано незначну кількість стронцієвого геленіту та корунду, що свідчить про неповний перебіг синтезу славсоніту. Фазову еволюцію під час синтезу славсоніту із стехіометричного складу шихти досліджено методом диференціально-термічного аналізу (рис. 1).

З аналізу термограми встановлено, що в інтервалі 40...200 °С відбувається процес видалення фізично зв'язаної та вільної води, що супроводжується втратою маси на рівні 0,4 % за TG-кривою. На DTA-кривій за температури 250 °С фіксується слабкий ендотермічний ефект, пов'язаний з початком виділення  $\text{CO}_2$  із карбонату стронцію, що підтверджується збільшенням швидкості втрати маси на DTG-кривій. Зважаючи на те, що дисоціація карбонату стронцію зазвичай починається за температур понад 900 °С, наявність цього ефекту за нижчих температур може бути обумовлена реакцією між карбонатом стронцію та іншими компонентами шихти, зокрема кварцом, з утворенням силікату стронцію. Цю гіпотезу підтверджують термодинамічні розрахунки.

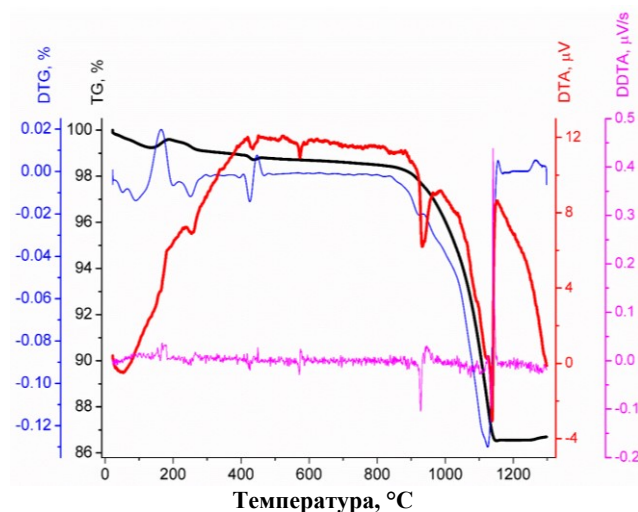


Рис. 1 – Термограма стехіометричного складу шихти для отримання славсоніту

На тлі повільного перебігу реакції формування силікату стронцію за температури 580 °С спостерігається поліморфне перетворення β-кварцу в α-кварц. Починаючи з 920 °С, фіксується інтенсивний ендотермічний ефект зі значною втратою маси, що триває до 1130 °С та відповідає процесу декарбонізації карбонату стронцію, із загальною втратою маси в зазначеному проміжку 10,4 %.

У цьому температурному діапазоні також відбувається низка фазових перетворень. Зокрема, за температури 860 °С фіксується незначний екзотермічний пік, який сигналізує про початок синтезу фази ортосилікату стронцію. Наступний слабкий екзотермічний ефект відбувається при 915 °С та, ймовірно, свідчить про реакцію між ортосилікатом стронцію та кварцом з утворенням фази силікату

стронцію. Зазначені реакції є домінантними в інтервалі 900...1000 °С, що підтверджується також термодинамічними обчисленнями.

Подальше підвищення температури супроводжується вираженим ендотермічним ефектом за температури 936 °С, що відповідає поліморфному перетворенню залишкового карбонату стронцію з  $\alpha$ -SrCO<sub>3</sub> у  $\beta$ -SrCO<sub>3</sub>. За температури 1010 °С на кривій DDTA спостерігається слабо виражений пік, який, імовірно, свідчить про початок утворення алюмінітів стронцію, про що згадується в роботі [17] та підтверджується результатами термодинамічних розрахунків. Після завершення процесу декарбонізації, внаслідок повного перетворення карбонату стронцію у SrO, SrSiO<sub>3</sub>, Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> та Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub>, фіксується екзотермічний пік за температури 1070 °С, який може вказувати на початок утворення славсоніту. Цей висновок також узгоджується з результатами рентгенофазового аналізу (табл. 1).

Наступний екзотермічний ефект за температури 1130 °С позначає утворення алюмінату стронцію внаслідок реакції між фазами Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> та Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, причому останній компонент бере участь у подальшому синтезі Sr-геленіту (Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub>). Процес утворення фази Sr<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>SiO<sub>7</sub> підтверджується піком за температури 1320 °С та рентгенофазовими даними. Незначна інтенсивність формування стронцієвого геленіту спостерігається при температурах 1400 і 1500 °С.

Окремі екзотермічні ефекти, зафіксовані за температур 1180 °С та 1260 °С, можуть бути пов'язані з перекристалізаційними процесами славсоніту. У працях [9, 17] ці явища трактуються як вторинний та третинний синтез стронцієвого аортиту. Узагальнені температурні діапазони існування фаз, що беруть участь у формуванні славсоніту, наведено на рис. 2.

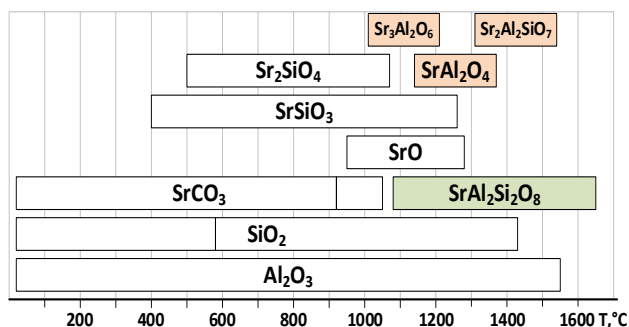


Рис. 2 – Перебіг синтезу та температурні межі термічної стійкості проміжних фаз при обробці шихти стехіометричного складу славсоніту

Встановлено, що при утворенні проміжних силікатних сполук Sr<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub> та SrSiO<sub>3</sub> за температур 400 та 500 °С відповідно, синтез славсоніту реалізується за температури приблизно 1200 °С.

У разі переважного утворення алюмінітів стронцію (Sr<sub>3</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>6</sub> та SrAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) з урахуванням дефіциту діоксиду кремнію, синтез славсоніту

відбувається за альтернативним механізмом – через формування та подальший розклад Sr-геленіту за температури близько 1600 °С.

За результатами проведених експериментів з дослідження фазових перетворень під час синтезу славсоніту на основі стехіометричного складу шихти з використанням технічної сировини, встановлено шляхи перебігу реакцій твердофазного синтезу славсоніту за умов утворення різних проміжних сполук, що в загальному демонструють механізм фазоутворення славсоніту.

#### Фазові перетворення під час синтезу цельзіану

Рентгенофазовим аналізом зразків шихти стехіометричного складу цельзіану, випалених у температурному діапазоні 900...1300 °С з ізотермічною витримкою 10 хвилин, досліджено шляхи утворення фази цельзіану та встановлено послідовність фазових перетворень під час термічної обробки (табл. 2).

Таблиця 2 – Якісна характеристика взаємодії кристалічних фаз шихти при синтезі цельзіану

| T, °C | Кристалічні фази |                                |                   |                                  |                                                |                                                 |                                  |                                  |                                                  |
|-------|------------------|--------------------------------|-------------------|----------------------------------|------------------------------------------------|-------------------------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------------------|
|       | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | BaCO <sub>3</sub> | Ba <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> | Ba <sub>2</sub> Si <sub>3</sub> O <sub>8</sub> | Ba <sub>5</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>21</sub> | BaSi <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | BaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> | BaAl <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>8</sub> |
| 900   | +                | +                              | +                 | +                                | +                                              | +                                               | +                                | +                                | –                                                |
| 1000  | +                | +                              | +                 | +                                | +                                              | +                                               | +                                | +                                | +                                                |
| 1100  | +                | +                              | +                 | +                                | +                                              | +                                               | +                                | +                                | +                                                |
| 1200  | –                | +                              | –                 | –                                | –                                              | –                                               | +                                | +                                | +                                                |
| 1300  | –                | –                              | –                 | –                                | –                                              | –                                               | –                                | +                                | +                                                |

За температур 1000 та 1100 °С спостерігається зростання інтенсивності піків насичених силікатів, що зумовлено перетворенням ортосилікату барію на більш насичені форми внаслідок взаємодії з кварцом. У цьому температурному режимі (1000 °С) також фіксується поява фази цельзіану. За температури 1200 °С з рентгенограм зникають піки всіх силікатів барію, окрім BaSi<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, а також відсутні сигнали карбонату барію та кварцу, останній частково переходить у розплав, що проявляється у вигляді аморфного "гало". Для зразка, отриманого за температури 1300 °С, характерна наявність піків гексацельзіану, алюмінату барію, а також аморфного компонента (гало).

Фазові перетворення, що супроводжують синтез цельзіану, додатково досліджено методом термічного аналізу (рис. 3).

На термограмі бачимо, що в інтервалі температур 40...240 °С, аналогічно до системи на основі славсонітової шихти, відбувається десорбція вільної та фізично зв'язаної вологи, що

супроводжується втратою маси близько 2 % згідно з TG-кривою. У температурному діапазоні 260...280 °C спостерігаємо ендотермічний ефект, пов'язаний із початком виділення CO<sub>2</sub> із карбонату барію, про що свідчить зростання швидкості втрати маси на DTG-кривій.

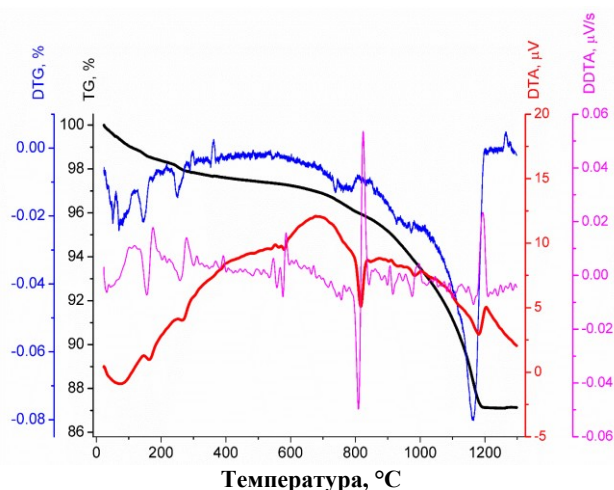


Рис. 3 – Термограма стехіометричного складу шихти для отримання цельзіану

З огляду на те, що термічна дисоціація чистого карбонату барію зазвичай починається при температурах вище 1000 °C, наявність цього ефекту в нижчому температурному діапазоні може бути зумовлена взаємодією карбонату з іншими компонентами шихти.

За відсутності органічних домішок в шихтовому складі, найбільш вірогідною реакцією є пряме утворення барієвих силікатів унаслідок взаємодії карбонату барію з кварцом, що також підтверджується термодинамічними розрахунками. На фоні повільного перебігу цієї реакції за температури 580 °C відбувається поліморфне перетворення фази β-кварцу в α-кварц.

Починаючи з температури 690 °C, інтенсивність втрати маси зростає, що відповідає активній декарбонізації карбонату барію. Процес завершується за температури 1180 °C із сумарною втратою маси в заданому проміжку 9,9 %. Крім того, у температурному інтервалі до 810 °C реєструється виражений ендотермічний ефект, що відповідає поліморфному перетворенню α-BaCO<sub>3</sub> у β-BaCO<sub>3</sub>.

У процесі декарбонізації також відбуваються фазові трансформації, пов'язані з формуванням барієвих силікатів. Екзотермічний ефект, зафіксований за температури 270 °C, сигналізує про початок синтезу фази ортосилікату барію, а наступний слабкий екзотермічний пік при 390 °C, імовірно, вказує на реакцію між фазами ортосилікату барію та кварцу з утворенням більш кремнеземонасичених силікатів. Також встановлено утворення фаз Ba<sub>5</sub>Si<sub>8</sub>O<sub>21</sub> та Ba<sub>2</sub>Si<sub>3</sub>O<sub>8</sub>. Реакції

формування силікатних сполук домінують у температурному інтервалі 800...1000 °C, що підтверджується результатами термодинамічних розрахунків.

На термограмі ідентифіковано також ендотермічні ефекти: за температури 867 °C, що відповідає фазовій трансформації α-кварцу в α-тридиміт; за температури 965 °C, який характеризує поліморфне перетворення β-BaCO<sub>3</sub> в γ-BaCO<sub>3</sub>.

Крім того, за температури 860 °C на кривій DDTA спостерігається незначний екзотермічний пік, який може вказувати на утворення фази алюмінату барію. Цей факт підтверджується рентгенофазовим аналізом зразка, отриманого за температури випалу 900 °C, а також корелює з результатами термодинамічних розрахунків.

Повне завершення процесу декарбонізації карбонату барію із формуванням силікатних та алюмінатних фаз спостерігається за температури 1180 °C. Утворення фази цельзіану, ймовірно, відбувається вже за температури 990 °C, про що свідчить відповідний екзотермічний ефект і наявність характерних рефлексів цельзіану в зразку, випаленому при 1000 °C (табл. 2). Один із найінтенсивніших екзотермічних сигналів, зареєстрований у діапазоні 1180...1190 °C, з великою ймовірністю пов'язаний з утворенням та подальшим поліморфним перетворенням фази цельзіану у гексацельзіан.

Згідно з проведеним аналізом отриманих даних, за умов початку синтезу силікатних сполук за температур від 270 °C, активне формування цельзіану розпочинається при 990 °C. В свою чергу, алюмінат барію (BaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) починає формуватися за температури 750 °C та, без попереднього утворення проміжних сполук, безпосередньо взаємодіє з кремнеземом, утворюючи фазу цельзіану.

На рис. 4 представлено температурні діапазони стабільності фаз, що беруть участь у синтезі цельзіану.

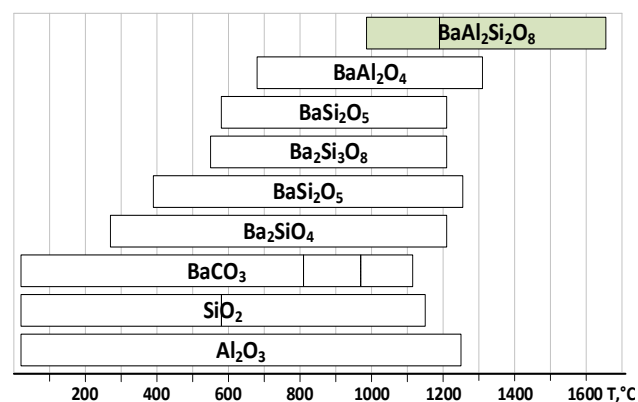


Рис. 4 – Перебіг синтезу та температурні межі термічної стійкості проміжних фаз при обробці шихти стехіометричного складу цельзіану

За результатами проведеного комплексного аналізу процесу фазоутворення цельзіану із шихти стехіометричного складу, встановлено механізм протікання реакцій твердофазного синтезу з урахуванням утворення силікатних та алюмінатних сполук як проміжних фаз.

### Висновки

За результатами проведеного диференційно-термічного аналізу отримані нові дані про механізм реакцій утворення цільових кристалічних фаз, встановлені температурні області існування проміжних сполук та їх співвідношення. З урахуванням отриманих даних встановлені шляхи синтезу необхідних сполук.

На основі комплексного аналізу фазових перетворень у шихті стехіометричного складу, встановлено закономірності утворення славсоніту з технічної сировини. Показано, що синтез славсоніту є багатостадійним процесом, що реалізується через формування проміжних силікатів ( $\text{Sr}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{SrSiO}_3$ ) та алюмінатів стронцію ( $\text{Sr}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ,  $\text{SrAl}_2\text{O}_4$ ). Формування силікатів стронцію починається при відносно низьких температурах (від  $400^\circ\text{C}$ ), тоді як активна фаза синтезу славсоніту припадає на температурний інтервал  $1070 - 1200^\circ\text{C}$ . Встановлено, що при утворенні славсоніту необхідно уникнути утворення алюмінатів стронцію, що перешкоджають повному синтезу славсоніту за температури  $1250^\circ\text{C}$ .

Проведені рентгенофазовий та термічний аналізи процесу синтезу цельзіану з шихти стехіометричного складу дозволили визначити детальну послідовність фазових перетворень в температурному інтервалі  $900 - 1300^\circ\text{C}$ . Встановлено, що формування цельзіану розпочинається за температури близько  $1000^\circ\text{C}$ , що підтверджено як появою відповідних піків на рентгенограмі, так і екзотермічним ефектом на термограмі за температури  $990^\circ\text{C}$ . Крім того, встановлено, що алюмінат барію ( $\text{BaAl}_2\text{O}_4$ ), який утворюється вже при  $750^\circ\text{C}$ , безпосередньо бере участь у формуванні цельзіану при взаємодії з кремнеземом. Для синтезу цельзіану також важливою проміжною реакцією є утворення  $\text{BaSiO}_3$ , бо ця сполука одразу вступає в реакцію синтезу цельзіану.

Отримані результати повністю узгоджуються з термодинамічними розрахунками та свідчать про складну, багатостадійну природу синтезу фаз цельзіану та славсоніту, де ключову роль відіграють як термохімічні реакції, так і поліморфні перетворення.

**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».

### Список літератури

1. Kenion T., Yang N., Xu C. Dielectric and mechanical properties of hypersonic radome materials and metamaterial design: A review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2022. Vol. 42. № 1. P. 1–17. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2021.10.006.
2. Nag A., Rao R. R., Panda P. K. High temperature ceramic radomes (HTCR) – A review. *Ceramics International*. 2021. Vol. 47. № 15. P. 20793–20806. doi: 10.1016/j.ceramint.2021.04.203.
3. Chen Z., Li Z., Li J., Liu C., Lao C., Fu Y., Liu C., Li Y., Wang P., He Y. 3D printing of ceramics: a review. *Journal of the European Ceramic Society*. 2019. Vol. 39. Iss. 4. P. 661–687. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2018.11.013.
4. Лісачук Г. В., Федоренко О. Ю., Кривобок Р. В., Богданова К. Б., Захаров А. В. *Електротехнічна кераміка на основі алюмосилікатів лужних та лужноземельних металів : монографія*. Харків: ТОВ «Планета-Прінт», 2020. 200 с.
5. Zaichuk A. V., Amelina A. A., Hordieiev Y. S., Kalishenko Y. R. Ultra-high-frequency radio-transparent ceramics of cordierite composition doped with  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass: Synthesis, microstructure, thermal and physical properties. *Open Ceramics*. 2023. Vol. 15. P. 100377. doi: 10.1016/j.oceram.2023.100377.
6. Chen S., Zhang S. R., Zhou X. H. Thermal and dielectric properties of the LTCC composites based on the eutectic system  $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ . *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2011. No. 22. P. 453–457. doi: 10.1007/s10854-010-0121-z.
7. Chen S., Zhu D. G., Cai X. S. Low-temperature densification sintering and properties of monoclinic- $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  ceramics. *Metallurgical and materials transactions A*. 2014. Vol. 45. P. 3995–4001. doi: 10.1007/s11661-014-2344-8.
8. López-Badillo C. M., López-Cuevas J., Gutiérrez-Chavarría C. A., Rodríguez-Galicia J. L., Pech-Canul M. I. Synthesis and characterization of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  using mechanically activated precursor mixtures containing coal fly ash. *Journal of the European Ceramic Society*. 2013. № 33. P. 3287–3300. doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.014.
9. Ptáček P., Šoukal F., Opravil T., Bartoníčková E., Wasserbauer J. The formation of feldspar strontian ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) via ceramic route: Reaction mechanism, kinetics and thermodynamics of the process. *Ceramics International*. 2016. № 42. Iss. 7. P. 8170–8178. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.024.
10. Федоренко О. Ю., Лісачук Г. В., Приткіна М. С., Кривобок Р. В., Гусарова І. А. Технічна кераміка із заданими електрофізичними властивостями на основі системи  $\text{ZnO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . *Наукові дослідження вогнетривів і технічної кераміки*. 2017. № 117. С. 176–184. doi: 10.35857/2663-3566.117.17.
11. Zaychuk A., Dimitrov Ts., Amelina A., Vedmead D. Low-temperature glass-ceramics based on Spodumene. *Proceedings of University of Ruse*. 2017. Vol. 56. No. 10.1. P. 47–50.
12. Savvova O. V., Voronov G. K., Topchiy V. L., Smyrnova Yu. O. Technology glass-ceramic materials on the lithium disilicate basis: achievements and development prospects. *Chemistry & Chemical technology*. 2018. Vol. 12, № 3. P. 391–399.
13. Лісачук Г. В., Кривобок Р. В., Федоренко О. Ю. Особливості синтезу радіопрозорої кераміки із заданими радіофізичними властивостями. *Збірник наукових праць*

- ПАТ «УКРНДІ Вогнетривів ім. А. С. Бережного». 2014. №114. С. 133–144.
- Zaichuk O., Amelina A., Hordieiev Yu., Kalishenko Y., Sribniak N., Halushka S., Borodai D., Borodai A. Patterns in the synthesis processes, the microstructure and properties of strontium anorthite ceramics modified by glass of spodumene composition. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2020. Vol. 6, No. 6 (108). P. 15–26. doi: 10.15587/1729-4061.2020.216754.
  - Oghbaei M., Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *J. Alloy. Compd.* 2010. Vol. 494. P. 175–189. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.068.
  - Lisachuk G. V., Kryvobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko O. Yu., Prytkina M. S. Thermodynamic analysis of solid phase reactions in  $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system. *Function Materials*. 2016. № 1 (23). P. 71–74. <http://dx.doi.org/10.15407/fm23.01.071>.
  - Ptáček P., Opravil T., Šoukal F. Introduction of novel kinetic approach to calculation of activation energy and its application to the sinter-crystallization of strontian feldspar. *Ceramics International*. 2016. Vol. 42. Iss. 15. P. 16969–16980. doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.203.
  - López-Badillo C. M., López-Cuevas J., Gutiérrez-Chavarría C. A., Rodríguez-Galicia J. L., Pech-Canul M. I. Synthesis and characterization of  $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$  using mechanically activated precursor mixtures containing coal fly ash. *Journal of the European Ceramic Society*, 2013, 33, pp. 3287–3300, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2013.05.014.
  - Ptáček P., Šoukal F., Opravil T., Bartoničková E., Wasserbauer J. The formation of feldspar strontian ( $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ ) via ceramic route: Reaction mechanism, kinetics and thermodynamics of the process. *Ceramics International*, 2016, 42, Iss. 7, pp. 8170–8178, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.02.024.
  - Fedorenko O. Yu., Lisachuk H. V., Prytkina M. S., Kryvobok R. V., Husarova I. A. Tekhnichna keramika iz zadanyimi elektrofizychnymi vlastyivostyami na osnovi systemy  $\text{ZnO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  [Technical ceramics with specified electrophysical properties based on the system  $\text{ZnO} - \text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ ]. *Naukovi doslidzhennia vohnetryviv i tekhnichnoi keramiki [Scientific research into refractories and technical ceramics]*. 2017, 117, pp. 176–184, doi: 10.35857/2663-3566.117.17.
  - Zaychuk A., Dimitrov Ts., Amelina A., Vedmead D. Low-temperature glass-ceramics based on Spodumene. *Proceedings of University of Ruse*, 2017, vol. 56, No. 10.1, pp. 47–50.
  - Savvova O. V., Voronov G. K., Topchiy V. L., Smyrnova Yu. O. Technology glass-ceramic materials on the lithium disilicate basis: achievements and development prospects. *Chemistry & Chemical technology*, 2018, vol. 12, 3, pp. 391–399.
  - Lisachuk H. V., Kryvobok R. V., Fedorenko O. Yu. Osoblyvosti syntezy radioprozoroi keramiki iz zadanyimi radiofizychnymi vlastyivostyami [Features of the synthesis of radiolucent ceramics with specified radiophysical properties.]. *Zbirnyk naukovykh prats PAT «UKRNDI Vohnetryviv im. A. S. Berezhnoho» [Collection of scientific works of PJSC "UKRNDI of Fireproofing named after A. S. Berezhny"]*. 2014, 114, pp. 133–144.
  - Zaichuk O., Amelina A., Hordieiev Yu., Kalishenko Y., Sribniak N., Halushka S., Borodai D., Borodai A. Patterns in the synthesis processes, the microstructure and properties of strontium anorthite ceramics modified by glass of spodumene composition. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*, 2020, vol. 6, No. 6 (108), pp. 15–26, doi: 10.15587/1729-4061.2020.216754.
  - Oghbaei M., Mirzaee O. Microwave versus conventional sintering: A review of fundamentals, advantages and applications. *J. Alloy. Compd.*, 2010, vol. 494, pp. 175–189, doi: 10.1016/j.jallcom.2010.01.068.
  - Lisachuk G. V., Kryvobok R. V., Zakharov A. V., Fedorenko O. Yu., Prytkina M. S. Thermodynamic analysis of solid phase reactions in  $\text{SrO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$  system. *Function Materials*, 2016, 1 (23), pp. 71–74, doi: 10.15407/fm23.01.071.
  - Ptáček P., Opravil T., Šoukal F. Introduction of novel kinetic approach to calculation of activation energy and its application to the sinter-crystallization of strontian feldspar. *Ceramics International*, 2016, vol. 42, Iss. 15, pp. 16969–16980, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.07.203.

#### References (transliterated)

#### Відомості про авторів (About authors)

**Федоренко Олена Юрївна** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», завідувач кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-0831-3485; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Fedorenko Olena** – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Head of the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-0831-3485; e-mail: fedorenko\_e@ukr.net.

**Пітак Ярослав Миколайович** – доктор технічних наук, професор, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», професор кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей; м. Харків, Україна; e-mail: pyarn11@ukr.net

**Pitak Yaroslav** – Doctor of Technical Sciences, Professor, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Professor of the Department of Ceramics, Refractories, Glass and Enamels Technology; Kharkiv, Ukraine; e-mail: pyarn11@ukr.net

**Кривобок Наталія Анатоліївна** – Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», молодший науковий співробітник кафедри фізичної хімії, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-2199-895X; e-mail: kryvobok1331@gmail.com

**Kryvobok Nataliya** - National Technical University "Kharkiv Polytechnic Institute", junior researcher of the Department of Physical Chemistry, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-2199-895X; e-mail: kryvobok1331@gmail.com

**Волощук Валентина Василівна** – доктор філософії, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», старший науковий співробітник науково-дослідної частини, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0003-2120-3088; e-mail: valenty93vol@gmail.com

**Voloshchuk Valentyna** – PhD, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Senior Researcher of the Scientific and Research Department, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0003-2120-3088; e-mail: valenty93vol@gmail.com

**Захаров Артем Вячеславович** – кандидат технічних наук, Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», заступник завідувача науково-дослідною частиною, м. Харків, Україна; ORCID: 0000-0002-0120-8263; e-mail: zakharovartem106@gmail.com

**Zakharov Artem** – Candidate of Technical Sciences, National Technical University “Kharkiv Polytechnic Institute”, Deputy Head of the Scientific and Research Department, Kharkiv, Ukraine; ORCID: 0000-0002-0120-8263; e-mail: zakharovartem106@gmail.com

**Загородній Володимир Васильович** – кандидат фізико-математичних наук, доцент, Київський національний університет імені Тараса Шевченка, доцент кафедри квантової радіофізики, м. Київ, Україна; ORCID: 0000-0001-7679-9080; e-mail: zvv@univ.kiev.ua

**Zagorodnii Volodymyr** – Candidate of Physical and mathematical Sciences, Associate Professor, Taras Shevchenko National University of Kyiv, Associate Professor of the Department of Quantum Radiophysics, Kyiv, Ukraine; ORCID: 0000-0001-7679-9080; e-mail: zvv@univ.kiev.ua

*Будь ласка, посилайтесь на цю статтю наступним чином:*

Федоренко О. Ю., Пітак Я. М., Кривобок Н. А., Волощук В. В., Захаров А. В., Загородній В. В. Фазоутворення функціональних керамічних матеріалів для антенно-хвильоводних систем. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ»*. Серія: Нові рішення в сучасних технологіях. – Харків: НТУ «ХПІ». 2025. № 2 (24). С. 104-111. doi:10.20998/2413-4295.2025.02.15.

*Please cite this article as:*

Fedorenko O., Pitak Ya., Kryvobok N., Voloshchuk V., Zakharov A., Zagorodnii V. Phase formation of functional ceramic materials for antenna-waveguide systems. *Bulletin of the National Technical University "KhPI". Series: New solutions in modern technology*. – Kharkiv: NTU "KhPI", 2025, no. 2(24), pp. 104-111, doi:10.20998/2413-4295.2025.02.15.

*Надійшла (received) 19.05.2025*

*Прийнята (accepted) 20.06.2025*