

Лісачук Г.В., д.техн.н., професор, Кривобок Р.В., к.техн.н., доцент,
Шумейко В.М., к.техн.н., Тур Ю.І., к.техн.н., Волощук В.В., аспірантка

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ RO- Al₂O₃-SiO₂

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут», Харків

Ключові слова: цельзіан, славсоніт, кислотостійкість, лугостійкість, термодинаміка, ентальпія, ентропія, вільна енергія Гіббса.

Ефективність сучасних літальних та аерокосмічних пристроїв, їх технічні характеристики та експлуатаційні здібності багато у чому зобов'язані радіотехнічним системам, які на них встановлено. Важливим питанням є захист цих систем за допомогою радіопрозорих керамічних матеріалів, які призначені для захисту антенних систем наземного, водного та повітряного базування. Тому при виготовленні технічних пристроїв одним з найважливіших питань є вибір необхідного керамічного матеріалу, який забезпечить захист електронних приладів від взаємодії з зовнішнім середовищем.

Вдосконалення методів отримання радіопрозорих матеріалів та методів їх обробки сприятиме таким змінам, як збільшення часу експлуатації виробів, підвищення робочих характеристик та здешевлення витрат на розробку спеціальної техніки, а також на її обслуговування та ремонтні потреби.

Хімічна стійкість керамічних матеріалів розглядається як здатність протистояти впливу будь якого реагента, середовища або матеріалу, що знаходиться у взаємодії з керамікою та визначається в першу чергу природою фаз, що взаємодіють, та їх хімічним складом, а також є однією з головних властивостей керамічних конструкційних матеріалів, призначених для експлуатації в агресивних середовищах.

Враховуючи проведений аналіз наукової та патентної літератури в напрямку розробки радіопрозорих керамічних матеріалів [1–4] для дослідження було обрано трикомпонентні системи RO- Al₂O₃-SiO₂ (R – Sr, Ba) та визначено кристалічні фази, які можуть існувати в їх межах (табл. 1).

Слід зауважити, що окрім наведених в табл. 1 кристалічних фаз в системі існує значна кількість твердих розчинів на їх основі. Можливо зробити припущення, що хімічна стійкість твердих розчинів буде визначатися відповідним показником найменш стійкої фази, яка входить до їх складу. Тому при оцінці хімічної стійкості кристалічних фаз у вищенаведеній системі доцільним буде проводити дослідження лише для наведених кристалічних фаз, а оцінюючи хімічну стійкість твердих розчинів спиратися на їх фазовий склад та співвідношення фаз між собою.

Для обґрунтування вибору кристалічної фази, як основи радіопрозорого керамічного матеріалу який буде експлуатуватися в агресивних середовищах доцільним є проведення термодинамічних розрахунків, а саме змін вільної енергії Гіббса хімічних реакції взаємодії кристалічної фази з агресивним середовищем. Порівнюючи між собою результати розрахунків можливо обрати саме ті кристалічні фази, які дозволять одержати керамічний матеріал з необхідним рівнем хімічної стійкості. Термодинамічні константи та константи теплоємності сполук для розрахунків реакцій в обраних системах були взяті з наступних літературних даних [5–10].

Однак, слід зауважити, що при виборі кристалічних фаз слід враховувати комплекс фізико-хімічних та експлуатаційних вимог до радіопрозорих матеріалів. Головними вимогами до керамічних радіопрозорих матеріалів є низькі значення діелектричних властивостей (значення діелектричної проникності < 10 , тангенс кута діелектричних втрат $\text{tg}\delta \leq 0,01$) та стабільність фізичних і радіофізичних характеристик за високих температур в широкому частотному діапазоні.

Тому, як найбільш оптимальні для проведення розрахунків були обрані наступні кристалічні фази: потрійні – цельзіан $\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ та славсоніт $\text{SrO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ і подвійні – $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ та $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$. В свою чергу для визначення кислотостійкості були обрані нітратна, хлоридна та сірчана кислоти, а для визначення лугостійкості – гідрооксид та карбонат натрію. Розрахунки проводили, в умовах наближених до умов експлуатації, а саме при температурі 298 К за методикою [6].

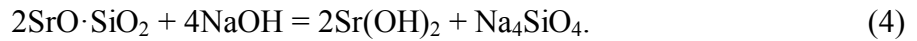
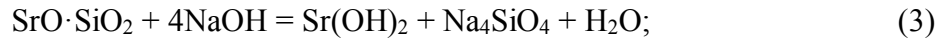
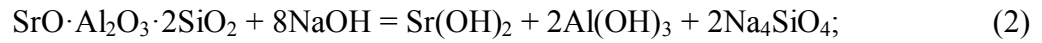
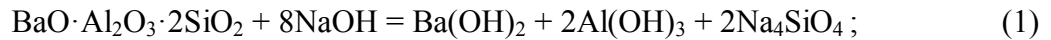
Таблиця 1 – Бінарні та потрійні кристалічні фази в дослідних потрійних системах

Системи	Кристалічні фази	
	Потрійні	Бінарні
SrO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	SrO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	SrO·SiO ₂
		2SrO·SiO ₂
	2SrO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	3SrO·SiO ₂
		SrO·Al ₂ O ₃
	2SrO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	SrO·2Al ₂ O ₃
		SrO·6Al ₂ O ₃
	6SrO·9Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	3SrO·Al ₂ O ₃
		4SrO·Al ₂ O ₃
		5SrO·Al ₂ O ₃
		Al ₂ O ₃ ·SiO ₂
Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂		
BaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂	BaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	α-модифікація
		BaO·SiO ₂
		BaO·2SiO ₂
	β-модифікація	2BaO·SiO ₂
		2BaO·3SiO ₂
	γ-модифікація	BaO·Al ₂ O ₃
		BaO·6Al ₂ O ₃
	BaO·Al ₂ O ₃ ·SiO ₂	3BaO·Al ₂ O ₃
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂		

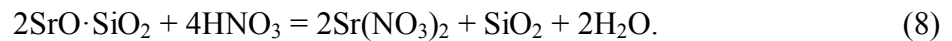
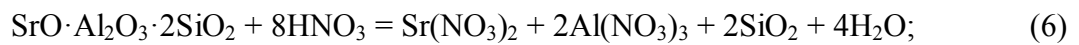
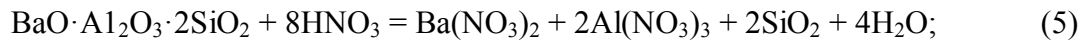
Для обраних кристалічних фаз та речовин складено хімічні рівняння, які можуть відбуватися при вказаній температурі. Виходячи з того, що оксид силіцію відноситься до групи кислотних оксидів, та не вступає в реакції з водою та кислотами, крім плавикової, було зроблено припущення, що в продуктах реакції він буде знаходитися у вигляді β-кварц.

Враховуючи розрахунок перебігу реакцій в стандартних умовах, продуктом реакції визначених кристалічних фаз з гідрооксидом натрію буде саме Na_4SiO_4 , а не Na_2SiO_3 , який утворюється лише при температурах вище 1173 К:

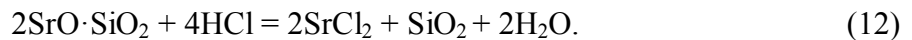
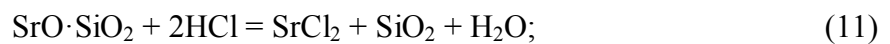
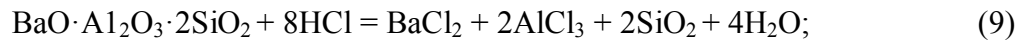
Гідрооксид натрію:



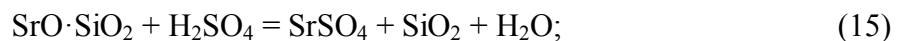
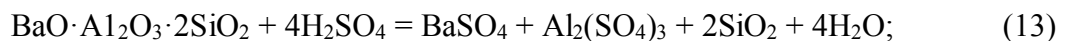
Нітратна кислота:



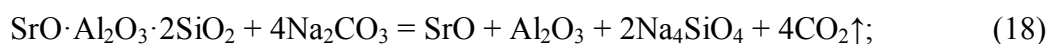
Хлоридна кислота:



Сірчана кислота:



Карбонат натрію:





Для проведення розрахунків змін вільної енергії Гіббса наведених реакцій на основі відомих літературних даних були визначені відповідні термодинамічні дані вихідних речовин і продуктів реакції (табл. 2).

Таблиця 2 – Вихідні термодинамічні дані [6, 11–13]

Роль компонента	Сполука	$-\Delta H_{298}^0$, кДж/моль	S_{298}^0 , Дж/(моль·К)	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^2$, Дж/(моль·К)		
				a	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
1	2	3	4	5	6	7
Вихідні компоненти	BaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	4273,58	200,73	260,75	61,40	-
	SrO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	4235,79	199,12	266,60	77,32	-
	SrO·SiO ₂	1632,92	94,19	112,02	19,21	30,31
	2SrO·SiO ₂	2303,26	150,50	154,04	28,05	31,49
	NaOH	495,93	64,43	-	-	-
	HNO ₃	174,10	155,60	26,53	4,6	1,09
	HCl (р)	163,70	56,50	-	-	-
	H ₂ SO ₄	907,50	17,20	-	-	-
	Na ₂ CO ₃	1129,40	134,90	-	-	-
Продукти реакції	Ba(OH) ₂	947,05	100,83	70,71	91,63	-
	Al(OH) ₃	1276,97	82,90	8,65	45,60	-
	Na ₄ SiO ₄	2106,64	195,81	-	-	-
	Sr(OH) ₂	965,0	94,00	-	-	-
	H ₂ O (р)	285,83	69,95	39,02	76,64	11,96
	Ba(NO ₃) ₂	991,60	213,70	125,70	149,40	16,78
	Al(NO ₃) ₃	2850,10	468,00	149,93	27,38	35,67
	SiO ₂ , β-кварц	911,07	42,09	46,94	34,31	11,3
	Sr(NO ₃) ₂	984,10	194,60	-	-	-
	BaCl ₂	844,00	123,70	-	-	-
	AlCl ₃	704,20	109,30	-	-	-
	SrCl ₂	878,64	112,97	-	-	-
	BaSO ₄	1465,20	132,20	125,10	5,70	-
	Al ₂ (SO ₄) ₃	3431,70	239,30	368,60	61,90	113,50
	SrSO ₄	1444,74	121,75	26,25	11,30	2,53
	BaO	558,15	70,29	53,30	4,35	8,30
	Al ₂ O ₃	1675,61	50,92	114,77	12,08	35,44
	SrO	590,36	54,39	51,63	4,69	7,56
	CO ₂	393,51	213,94	44,14	9,04	8,54

Результати термодинамічних розрахунків змін ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса реакцій наведені у табл. 3. Окремо слід зауважити, що можливе протікання гідратації продуктів вищенаведених реакцій, наприклад Sr(OH)₂ у його гексагідрат, але враховуючи те, що ні в вихідних речовинах, ні в продуктах реакцій гідратації дослідних кристалічних фаз немає, то ними можна знехтувати.

Таблиця 3 – Результати термодинамічних розрахунків для реакцій (1–20)

Номер реакції	ΔH_{298} , кДж/моль	ΔS_{298} , Дж/(моль·К)	ΔG_{298} , кДж/моль
<i>Гідрооксид натрію</i>			
1	526,75	-57,92	544,02
2	471,01	-63,14	489,84
3	259,17	7,85	256,83
4	250,34	-24,41	32,31
<i>Нітратна кислота</i>			
5	-3990,88	68,19	-4011,21
6	-4021,17	50,06	-4036,10
7	-199,88	-98,75	-170,44
8	-451,27	-201,71	-391,13
<i>Хлоридна кислота</i>			
9	365,32	53,55	349,35
10	292,89	44,43	279,64
11	-115,22	17,82	-120,53
12	-281,95	31,43	-291,32
<i>Сірчана кислота</i>			
13	41,22	465,95	-97,70
14	23,89	457,11	-112,40
15	-101,22	122,40	-137,71
16	-253,95	296,90	-342,47
<i>Карбонат натрію</i>			
17	707,10	628,26	582,78
18	700,10	613,97	517,05
19	407,70	314,09	314,05
20	487,68	312,17	394,61

Одержані результати свідчать про можливість протікання реакцій (5–8, 11–16), тобто хімічна стійкість матеріалів до агресивних середовищ буде проявлятися в реакціях (1–4, 9, 10, 17–20). Візуально розраховані дані представлені на діаграмі рис. 1.

Порівнюючи між собою одержані дані можна відзначити, що найбільшу реактивну здібність з досліджених реагентів на обрані фази має нітратна кислота, але фаза $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ буде найбільш стійкою до її дії (р. 7).

Сірчана кислота H_2SO_4 також взаємодіє з усіма обраними сполуками, однак з достатньо низькою вірогідністю протікання реакцій. Найбільш термодинамічно вигідною реакцією (16) є взаємодія кислоти з фазою $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$, а цельзіан та славсоніт можна вважати найбільш корозійностійкими сполуками по відношенню до розглянутого реагента (р. 13, 14), тому їх гетерофазна композиція буде також визначатися високою хімічною стійкістю.

По відношенню до реагента HCl згідно термодинамічних розрахунків реакцій (9, 10) з фазами цельзіану та славсоніту є термодинамічно не вигідними, що дозволяє зробити припущення про прояв кислотостійкості сполук. Щодо фаз $\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ та $2\text{SrO} \cdot \text{SiO}_2$ існує невисока вірогідність протікання реакцій взаємодії з хлоридною кислотою.

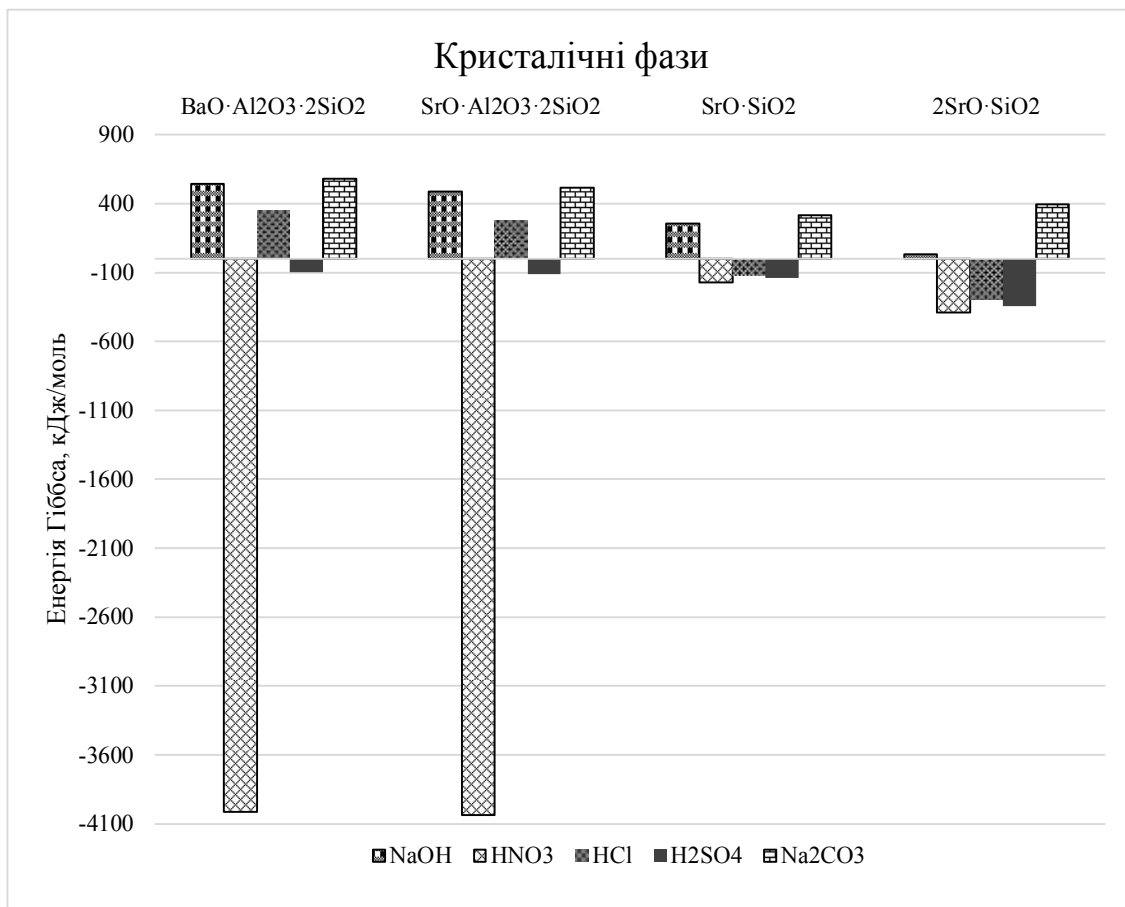


Рисунок 1 – Енергія Гіббса для модельних кристалічних фаз в різних агресивних середовищах

Щодо взаємодії дослідних фаз із лужними реагентами (NaOH, Na₂CO₃) згідно термодинамічних розрахунків змін ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса реакції (1–4, 17–20) є термодинамічно не вигідними, тому усі сполуки можна вважати корозійностійкими по відношенню до лужного середовища.

Кореляція розрахунків з експериментальними даними

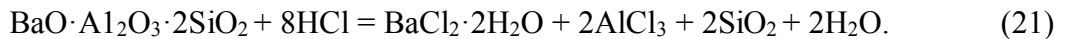
За результатами експериментальних досліджень реакція цельзіану з 20 % розчином хлоридної кислоти відбувається, що суперечить теоретичним розрахункам (р. 9). При чому, за результатами рентгенофазового аналізу в продуктах реакції встановлено наявність дигідрату хлориду барію (BaCl₂·2H₂O), що свідчить про те, що припущення про можливість знехтування при розрахунках сполуками гідратації продуктів реакції було хибне, а реакція потребує корегування та проведення повторних розрахунків.

Серед продуктів реакції (9) вступати в реакцію гідратації можуть дві сполуки: BaCl₂ – може утворювати BaCl₂·H₂O, BaCl₂·2H₂O; AlCl₃ – розчинна у воді речовина, але при значній концентрації солі здатна випадати із розчину в осад у вигляді гексагідрату AlCl₃·6H₂O.

За результатами РФА наявні лише кристалічна фаза BaCl₂·2H₂O, що свідчить про те, що:

- в процесі гідратації хлориду барію утворюється лише його дигідрат;
- концентрація $AlCl_3$, який утворюється в процесі реакції недостатня для випадання кристалів його гідрату;
- оксид силіцію в продуктах реакції має аморфну структуру або його кристали мають розмір менше 1 мкм.

Виходячи із наведених вище фактів, реакція взаємодії цельзіану з хлоридною кислотою може бути представлена в альтернативному вигляді:



Додатково розраховано зміни ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса для наведеної реакції (21) на основі відомих літературних даних для $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ ($\Delta H^0_{298} = -1446,41$ кДж/моль, $S^0_{298} = 203,26$ Дж/(моль·К)).

Результати одержаних розрахунків реакції (21) наступні: $\Delta H^0_{298} = 334,57$ кДж/моль; $\Delta S^0_{298} = -6,79$ Дж/(моль·К); $\Delta G_{298} = 336,59$ кДж/моль). Це свідчить про неможливість самовільного протікання реакції взаємодії цельзіану з хлоридною кислотою при стандартних умовах, що не корелює з одержаними експериментальними даними та можливо допускає інший, більш складний механізм корозійної взаємодії. Також можна припустити, що концентрація 20 % розчину хлоридної кислоти в дослідженні не підпадає під стандартні умови, для яких обиралися термодинамічні константи, а отже вимагає розрахунків реакцій з урахуванням зазначених факторів та проведення додаткових експериментальних досліджень.

Висновки. Стійкість керамічних матеріалів залежить не тільки від їх фазового складу, а також від часу перебування в агресивному середовищі та швидкості їх руху, температури, тиску тощо. Тому для детального вивчення процесів, що протікають в кераміці при взаємодії з агресивними середовищами в умовах підвищених температур та тиску, необхідно залучення експериментальних досліджень, що дозволяють підтвердити або спростувати дані отримані з розрахунків.

Встановлено, що усі розглянуті сполуки у системі RO- Al_2O_3 - SiO_2 (RO = SrO, BaO) мають термодинамічну вірогідність корозійному супротиву до дії лужних реагентів (NaOH, Na_2CO_3). Однак реакції кислот з дослідженими сполуками проявляють різний характер взаємодії. По відношенню до реагента HCl, згідно термодинамічних розрахунків, реакції з фазами цельзіану та славсоніту є термодинамічно не вигідними, що дозволяє зробити припущення про прояв кислотостійкості сполук. Сірчана кислота H_2SO_4 також взаємодіє з усіма обраними сполуками, однак з достатньо низькою вірогідністю протікання реакцій, а найбільшу реактивну здібність з досліджених реагентів на обрані фази має нітратна кислота HNO_3 .

Досліджені бінарні сполуки вступають у взаємодію з усіма розглянутими кислотами. Найбільш термодинамічно вірогідними виступають реакції з хлоридною кислотою. Менш вірогідні з сірчаною кислотою, але по відношенню до нітратної кислоти вони найбільш корозійноздатні.

Також проаналізовано два альтернативних варіанти реакції цельзіану з хлоридною кислотою та показана термодинамічна неможливість корозії цельзіану за стандартних умов під впливом HCl.

Узагальнюючи результати термодинамічного аналізу можна відзначити, що основні кристалічні фази систем SrO-Al₂O₃-SiO₂ та BaO-Al₂O₃-SiO₂ є лугостійкими, а також проявляють кислотостійкість по відношенню до дії HCl та H₂SO₄. Раціонально планувати отримання керамічних виробів на основі цельзіану та славсоніту або їх гетерофазної суміші з мінімальним вмістом бінарних оксидів стронцію та барію.

Література

1. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Chefranov E.V., Lapuzina O.M., Voloshchuk V.V., Samoilenko N.N.: Technological parameters of ceramics creation on the basis of slavsonite. *Építóanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2019. Vol. 71, No. 2. P. 46–51. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2019.9>.
2. G. Lisachuk, R. Kryvobok, V. Voloshchuk, O. Lapuzina and A. Zakharov, "Study of Technological Features of Celsian Ceramics Creation," 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2021, pp. 1–4, doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568546.
3. Получение и диэлектрические свойства цельзиановой керамики на основе гексагональной модификации BaAl₂Si₂O₈ / Г.К. Савчук, Т.П. Петроченко, А.А. Климза ГНПО “НПЦ НАН Беларуси по материаловедению”, Неорганические материалы, 2013, том 49, № 6, С. 674–679.
4. Exothermic synthesis of ceramic materials based on barium and strontium aluminosilicates / К.В. Podbolotov, А.Т. Volochko, G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, V.V. Voloshchuk // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2021, №. 6, pp. 57–64.
5. Шабанова Г.Н. Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе: монография. Харьков: НТУ "ХПИ", 2006. – 280 с.
6. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. Термодинамика силикатов. М.: Стройиздат, 1986. – 408 с.
7. Бережной А.С. Многокомпонентные системы окислов. К.: Наукова думка, 1970. – 544 с.
8. Шабанова Г.Н., Питак Я.Н., Тараненкова В.В. и др. Огнеупорные цементы на основе многокомпонентных цирконийсодержащих систем: монография. Харьков: Рожко С.Г., 2016. – 247 с.
9. Бобкова Н.М. Сборник задач по физической химии силикатов и тугоплавких соединений: учеб. пособие для вузов / Н.М. Бокова, Л.М. Силич, Н.М. Терещенко. Мн.: Университетское, 1990.– 175 с.
10. Глушко В.П., Медведева В.А., Бергман Г.Н. и др. Термические константы веществ / Справочник, под ред. В.П. Глушко. – В 9-ти томах. – Т. 9. –М.: Изд-во АН СССР, 1979. – 574 с.
11. Стандартні ентальпії утворення, стандартні енергії Гіббса неорганічних речовин та їх стандартні ентропії [Електронний ресурс] – Режим доступу до ресурсу:

<https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/>.

12. Карапетьянц М.Х., Карапетьянц М.Л. Основные термодинамические константы неорганических и органических веществ: справочник. – М.: Изд-во «Химия», 1968. – 472 с.

13. Лісачук Г.В., Кривобок Р.В., Захаров А.В. Аналіз твердо фазових реакцій в системі SrO-Al₂O₃-SiO₂ / Керамика: наука и жизнь, 2015, № 1(26). – С. 49–56.

Bibliography (transliterated)

1. Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Zakharov A.V., Chefranov E.V., Lapuzina O.M., Voloshchuk V.V., Samoilenko N.N.: Technological parameters of ceramics creation on the basis of slavsonite. *Építőanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. 2019. Vol. 71, No. 2. P. 46–51. <https://doi.org/10.14382/epitoanyag-jsbcm.2019.9>.

2. G. Lisachuk, R. Kryvobok, V. Voloshchuk, O. Lapuzina and A. Zakharov, "Study of Technological Features of Celsius Ceramics Creation," 2021 IEEE 11th International Conference Nanomaterials: Applications & Properties (NAP), 2021, pp. 1-4, doi: 10.1109/NAP51885.2021.9568546.

3. Poluchenie i dijelektricheskie svojstva cel'zianovoj keramiki na osnove geksonal'noj modifikacii BaAl₂Si₂O₈ / G.K. Savchuk, T.P. Petrochenko, A.A. Klimza GNPO "NPC NAN Belarusi po materialovedeniju", *Neorganicheskie materialy*, 2013, tom 49, № 6, pp. 674–679.

4. Exothermic synthesis of ceramic materials based on barium and strontium aluminosilicates / K.B. Podbolotov, A.T. Volochko, G.V. Lisachuk, R.V. Krivobok, V.V. Voloshchuk // *Voprosy khimii i khimicheskoi tekhnologii*, 2021, №. 6, pp. 57–64.

5. Shabanova G.N. Barijsoderzhashhie oksidnye sistemy i vjzhashhie materialy na ih osnove: monografija. Har'kov: NTU "HPI", 2006. – 280 p.

6. Babushkin V. I., Matveev G. M., Mchedlov-Petrosjan O. P. *Termodinamika silikatov*. M.: Strojizdat, 1986. – 408 p.

7. Berezhnoj A.S. *Mnogokomponentnye sistemy okislov*. K.: Naukova dumka, 1970. – 544 p.

8. Shabanova G.N., Pitak Ja.N., Taranenkova V.V. i dr. *Ogneupornye cementy na osnove mnogokomponentnyh cirkonij-soderzhashhih sistem: monografija*. Har'kov: Rozhko S.G., 2016. – 247 p.

9. Bobkova N.M. *Sbornik zadach po fizicheskoi khimii silikatov i tugoplavkih soedinenij: ucheb. posobie dlja vuzov* / N.M. Bokova, L.M. Silich, N.M. Tereshhenko. Mn.: Universitetskoe, 1990.– 175 p.

10. Glushko V.P., Medvedeva V.A., Bergman G.N. i dr. *Termicheskie konstanty veshhestv / Spravochnik, pod red. V.P. Glushko*. – V 9-ti tomah. – T. 9. –M.: Izd-vo AN SSSR, 1979. – 574 p.

11. Standartni ental'pii utvorennja, standartni energii Gibbsa neorganichnih rechovin ta ih standartni entropii [Elektronnij resurs] – Rezhim dostupu do resursu: <https://tehtab.ru/Guide/GuideChemistry/ThermicConstantsSubst/ThermicConstantsSubstEnorganic/>.

12. Karapet'janc M.H., Karapet'janc M.L. Osnovnye termodinamicheskie konstanty neorganicheskikh i organicheskikh veshhestv: spravochnik. – M.: Izd-vo «Himija», 1968. – 472 p.

13. Lisachuk G.V., Krivobok R.V., Zaharov A.V. Analiz tverdo fazovih reakcij v sistemi SrO-Al₂O₃-SiO₂ / Keramika: nauka i zhizn', 2015, № 1(26). – pp. 49–56.

УДК 666.651

Лісачук Г.В., д.техн.н., професор, Кривобок Р.В., к.техн.н., доцент,
Шумейко В.М., к.техн.н., Тур Ю.І., к.техн.н., Волощук В.В., аспірантка

ТЕРМОДИНАМІЧНИЙ АНАЛІЗ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ КЕРАМІЧНИХ МАТЕРІАЛІВ В СИСТЕМІ RO- Al₂O₃-SiO₂

Експлуатаційні властивості сучасних лігальних та аерокосмічних пристроїв та їх технічні характеристики багато у чому зобов'язані радіотехнічним системам, які на них встановлено. Тому їх захист та вибір необхідного керамічного матеріалу, який забезпечить захист електронних приладів від взаємодії з зовнішнім середовищем, є важливим завданням сучасного матеріалознавства.

Для обґрунтування вибору кристалічної фази, як основи радіопрозорого керамічного матеріалу який буде експлуатуватися в агресивних середовищах доцільним є проведення термодинамічних розрахунків, а саме змін вільної енергії Гіббса хімічних реакції взаємодії кристалічної фази з агресивним середовищем. Для проведення термодинамічних розрахунків реакцій хімічної стійкості була обрана трикомпонентна система RO- Al₂O₃-SiO₂ (RO – SrO, BaO) та визначено кристалічні фази, які можуть існувати в їх межах. При виборі дослідних кристалічних фаз враховувався комплекс фізико-хімічних та експлуатаційних вимог до радіопрозорих матеріалів. З точки зору термодинаміки в роботі розглянуто корозійну поведінку обраних кристалічних фаз: цельзіану BaO·Al₂O₃·2SiO₂, славсоніту SrO·Al₂O₃·2SiO₂, SrO·SiO₂ та 2SrO·SiO₂.

В роботі представлено результати термодинамічних розрахунків змін ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса реакцій для визначення кислотостійкості (HCl, H₂SO₄, HNO₃) та лугостійкості (NaOH, Na₂CO₃) даних сполук в стандартних умовах. Встановлено, що усі розглянуті сполуки мають термодинамічну вірогідність корозійного супротиву до дії лужних реагентів. По відношенню до кислотного середовища за нормальних умов цельзіан та славсоніт проявляють кислотостійкість до соляної кислоти, найменш схильні до взаємодії з сірчаною кислотою, проте здатні активно взаємодіяти з HNO₃. Щодо досліджених бінарних сполук SrO·SiO₂ та 2SrO·SiO₂, всі розраховані реакції є термодинамічно вигідними, тобто відбувається взаємодія з кислотними реагентами.

Проаналізовано одержані результати та наведено кореляцію розрахунків реакції цельзіану та хлоридної кислоти з експериментальними даними. Зроблено висновок, що раціонально планувати отримання керамічних виробів на основі цельзіану та славсоні-

ту або їх гетерофазної суміші з мінімальним вмістом бінарних оксидів стронцію та барію.

Ключові слова: цельзіан, славсоніт, кислотостійкість, лугостійкість, термодинаміка, ентальпія, ентропія, вільна енергія Гіббса.

Лисачук Г.В., д.техн.н., професор, Кривобок Р.В., к.техн.н., доцент, Шумейко В.М., к.техн.н., Тур Ю.И., к.техн.н., Волощук В.В., аспірантка

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ В СИСТЕМЕ RO- Al₂O₃-SiO₂

Эксплуатационные свойства современных летательных и аэрокосмических устройств и их технические характеристики во многом обязаны установленным на них радиотехническим системам. Поэтому их защита и выбор необходимого керамического материала, обеспечивающего защиту электронных приборов от взаимодействия с внешней средой, является важной задачей современного материаловедения.

Для обоснования выбора кристаллической фазы, как основы радиопрозрачного керамического материала, который будет эксплуатироваться в агрессивных средах, целесообразно проведение термодинамических расчетов, а именно изменений свободной энергии Гиббса химических реакции взаимодействия кристаллической фазы с агрессивной средой. Для проведения термодинамических расчетов реакций химической стойкости была выбрана трехкомпонентная система RO- Al₂O₃-SiO₂ (RO – SrO, BaO) и определены кристаллические фазы, которые могут существовать в их пределах. При выборе опытных кристаллических фаз учитывался комплекс физико-химических и эксплуатационных требований к радиопрозрачным материалам. С точки зрения термодинамики в работе рассмотрено коррозионное поведение выбранных кристаллических фаз: цельзиана BaO·Al₂O₃·2SiO₂, славсонита SrO·Al₂O₃·2SiO₂, SrO·SiO₂ та 2SrO·SiO₂.

В работе представлены результаты термодинамических расчетов изменений энтальпии, энтропии и свободной энергии Гиббса реакций для определения кислотостойкости (HCl, H₂SO₄, HNO₃) и щелочестойкости (NaOH, Na₂CO₃) данных соединений в стандартных условиях. Установлено, что все рассматриваемые соединения обладают термодинамической вероятностью коррозионного сопротивления действию щелочных реагентов. По отношению к кислотной среде при нормальных условиях цельзиан и славсонит проявляют кислотостойкость к соляной кислоте, менее подвержены взаимодействию с серной кислотой, однако способны активно взаимодействовать с HNO₃. Относительно исследованных бинарных соединений SrO·SiO₂ и 2SrO·SiO₂, все рассчитанные реакции термодинамически выгодны, то есть происходит взаимодействие с кислотными реагентами.

Проанализированы полученные результаты и приведена корреляция расчетов реакции цельзиана и хлоридной кислоты с экспериментальными данными. Заключено, что рационально планировать получение керамических изделий на основе цельзиана и

славсонита или их гетерофазной смеси с минимальным содержанием бинарных оксидов стронция и бария.

Ключевые слова: цельзиан, славсонит, кислотостойкость, щелочестойкость, термодинамика, энтальпия, энтропия, свободная энергия Гиббса.

Lisachuk G.V., Kryvobok R.V., Shumeiko V.M., Tur Y.I., Voloshchuk V.V.

THERMODYNAMIC ANALYSIS OF THE CHEMICAL RESISTANCE OF CERAMIC MATERIALS IN THE RO- Al₂O₃-SiO₂ SYSTEM

Operational characteristics, properties of modern aircraft and aerospace devices and their technical characteristics owe a lot to the radio engineering systems that are installed on them. Therefore, their protection and the selection of the necessary ceramic material, which will ensure the protection of electronic devices from interaction with the external environment, is an important task of modern materials science.

In order to substantiate the choice of a crystalline phase as the basis of a radio-transparent ceramic material that will be used in aggressive environments, it is advisable to conduct thermodynamic calculations, namely changes in the Gibbs free energy of chemical reactions of the interaction of the crystalline phase with an aggressive environment. To carry out thermodynamic calculations of chemical stability reactions, the three-component system RO- Al₂O₃-SiO₂ (RO – SrO, BaO) was chosen and the crystalline phases that can exist within them were determined. When choosing experimental crystalline phases, a complex of physico-chemical and operational requirements for radio-transparent materials was taken into account. From the point of view of thermodynamics, the corrosion behavior of the selected crystalline phases: celsian BaO·Al₂O₃·2SiO₂, slavsonite SrO·Al₂O₃·SiO₂, SrO·SiO₂, and 2SrO·SiO₂ is considered.

The paper presents the results of thermodynamic calculations of changes in enthalpy, entropy, and Gibbs free energy of reactions to determine acid resistance (HCl, H₂SO₄, HNO₃) and alkali resistance (NaOH, Na₂CO₃) of these compounds under standard conditions. It was established that all considered compounds have a thermodynamic probability of corrosion resistance to the action of alkaline reagents. In relation to an acidic environment, under normal conditions, celsian and slavsonite show acid resistance to hydrochloric acid, and they are least prone to interaction with sulfuric acid, but are able to actively interact with HNO₃. Regarding the investigated binary compounds SrO·SiO₂ and 2SrO·SiO₂, all calculated reactions are thermodynamically favorable, i.e. interaction with acidic reagents occurs.

The obtained results are analyzed and the correlation of the calculations of the reaction of celsian and hydrochloric acid with experimental data is given. It was concluded that it is rational to plan the production of ceramic products based on celsian and slavsonite or their heterophase mixture with a minimum content of binary oxides of strontium and barium.

Keywords: celsian, slavsonite, acid resistance, alkali resistance, thermodynamics, enthalpy, entropy, Gibbs free energy.