

УДК 666.65

**ТЕРМОДИНАМІЧНІ РОЗРАХУНКИ ХІМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ ФАЗ  
В МЕЖАХ СИСТЕМИ BaO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>  
ПО ВІДНОШЕННЮ ДО РІЗНИХ РЕАГЕНТІВ**

**Білогубкіна Карина Володимирівна,**

аспірантка;

Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»

*karyna.bilohubkina@iht.khpi.edu.ua*

Радіопрозорі керамічні матеріали є конструкційними матеріалами, призначеними для експлуатації в агресивних середовищах. Тому важливим показником їх якості являється хімічна стійкість, що показує здатність протистояти впливу реагентів та середовища, що знаходиться у взаємодії з керамікою, та визначається в першу чергу природою фаз, що взаємодіють, та їх хімічним складом. Згідно з проведеним аналізом наукової та патентної літератури в напрямку розробки радіопрозорих керамічних матеріалів [1, 2] для дослідження було обрано чотирикомпонентну систему BaO–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> та визначено кристалічні фази, які можуть існувати в їх межах системи, а саме: BaO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, ZnO·Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, BaO·SiO<sub>2</sub>, BaO·2SiO<sub>2</sub>, 2BaO·SiO<sub>2</sub>, 2BaO·3SiO<sub>2</sub>, 3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·2SiO<sub>2</sub>, 2ZnO·SiO<sub>2</sub>.

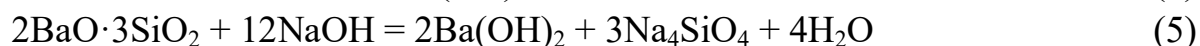
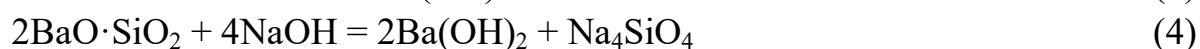
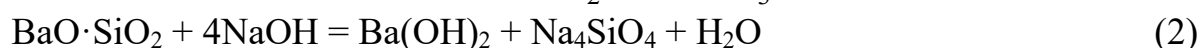
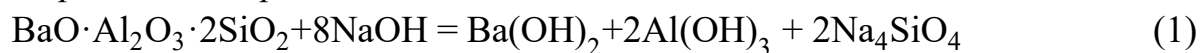
Для визначення кристалічних фаз, які дозволять одержати керамічний матеріал з необхідним рівнем хімічної стійкості, доцільним є проведення термодинамічних розрахунків, а саме змін вільної енергії Гіббса хімічних реакції взаємодії кристалічної фази з агресивним середовищем з подальшим порівнянням значень хімічної стійкості.

Термодинамічні константи та константи теплоємності сполук для розрахунків реакцій в обраних системах були взяті з літературних даних [3].

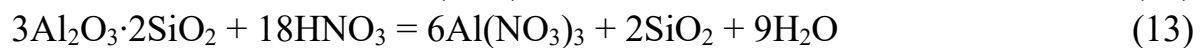
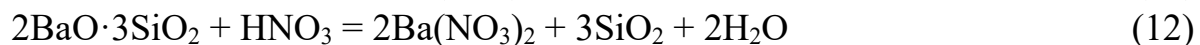
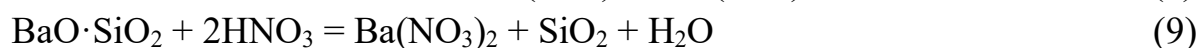
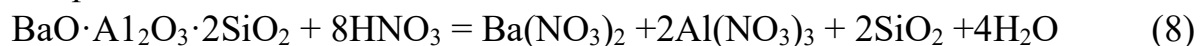
Під час вибору кристалічних фаз важливою складовою є дотримання комплексу фізико-хімічних та експлуатаційних вимог до радіопрозорих матеріалів. Серед них є низькі значення діелектричних властивостей (значення діелектричної проникності < 10, тангенс кута діелектричних втрат  $\text{tg}\delta \leq 0,01$ ) та стабільність фізичних і радіофізичних характеристик за високих температур у широкому частотному діапазоні. Тому, як найбільш оптимальні для визначення кислотостійкості були обрані нітратна, хлоридна та сульфатна кислоти, а для визначення лугостійкості – гідроксид та карбонат натрію. Розрахунки проводили, в умовах наближених до умов експлуатації, а саме за температури 298 К за методикою [4].

У процесі досліджень було складено хімічні рівняння за температури експлуатації.

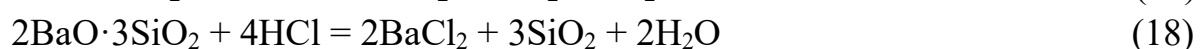
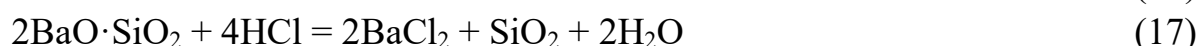
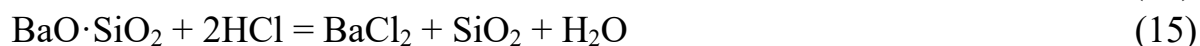
Гідрооксид натрію:



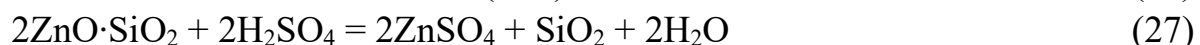
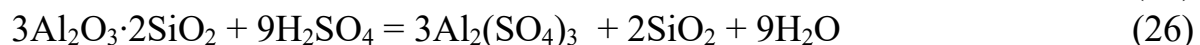
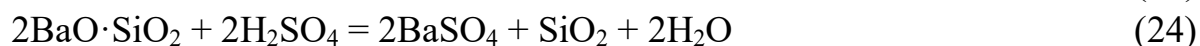
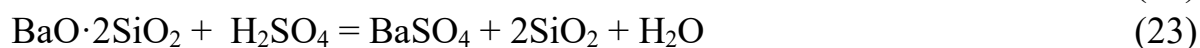
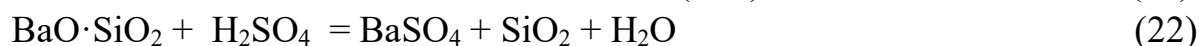
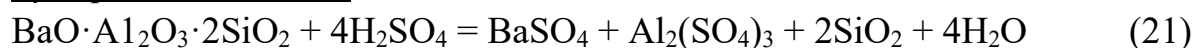
Нітратна кислота:



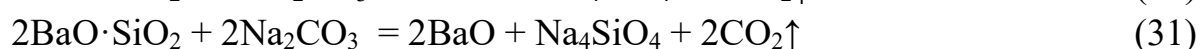
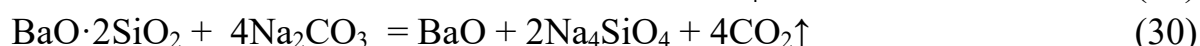
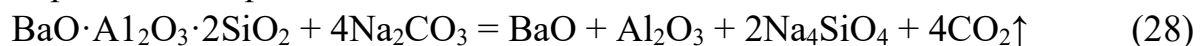
Хлоридна кислота:



Сульфатна кислота:



Карбонат натрію:



Відповідно до з того, що оксид силіцію не вступає в реакції з водою та кислотами, крім фторидної, та відноситься до групи кислотних оксидів, вірогідним є його наявність у продуктах реакції у вигляді  $\beta$ -кварцу. Враховуючи розрахунок перебігу реакцій у стандартних умовах, продуктом реакції визначених кристалічних фаз з NaOH буде саме  $\text{Na}_4\text{SiO}_4$ , який утворюється лише за температур вище 1173 К. Для проведення розрахунків змін вільної енергії Гіббса реакцій на основі відомих літературних даних визначені термодинамічні дані вихідних речовин і продуктів реакції (табл. 1).

Таблиця 1. Вихідні термодинамічні дані

Роль компонента	Сполука	$-\Delta H^0_{298}$ , кДж/моль	$S^0_{298}$ , Дж/(моль·К)	$C_p = a + b \cdot T + c \cdot T^{-2}$ , Дж/(моль·К)		
				$a$	$b \cdot 10^3$	$-c \cdot 10^{-5}$
Вихідні компоненти	$\text{BaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	4273,58	200,73	260,75	61,40	-
	$\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	389,18	26,8	24,5	5,9	-
	$\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$	610,18	36,8	41,28	3,13	6,92
	$2\text{BaO} \cdot \text{SiO}_2$	549,03	43,5	34,5	8	-
	$2\text{BaO} \cdot 3\text{SiO}_2$	1002,47	63,6	50,53	9,18	0,17
	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	1631,62	60,8	115,9	11,2	37
	$2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$	391,09	31,4	-	-	-
	NaOH	495,93	64,43	-	-	-
	$\text{HNO}_3$	174,10	155,60	26,53	4,60	1,09
	HCl (p)	163,70	56,50	-	-	-
	$\text{H}_2\text{SO}_4$	907,50	17,20	-	-	-
	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	1129,40	134,90	-	-	-
Продукти реакції	$\text{Ba}(\text{OH})_2$	947,05	100,83	70,71	91,63	-
	$\text{Al}(\text{OH})_3$	1276,97	82,90	8,65	45,60	-
	$\text{Na}_4\text{SiO}_4$	2106,64	195,81	-	-	-
	$\text{NaAlO}_2$	1133,2	70,4	73,6	-	-
	$\text{H}_2\text{O}$ (p)	285,83	69,95	39,02	76,64	11,96
	$\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$	991,60	213,70	125,70	149,40	16,78
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$	2850,10	468,00	149,93	27,38	35,67
	$\text{SiO}_2$ , $\beta$ -кварц	911,07	42,09	46,94	34,31	11,30
	$\text{Zn}(\text{OH})_2$	153,42	19,4	-	-	-
	$\text{BaCl}_2$	844,00	123,70	-	-	-
	$\text{AlCl}_3$	704,20	109,30	-	-	-
	$\text{BaSO}_4$	1465,20	132,20	125,10	5,70	-
	$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$	3431,70	239,30	368,60	61,90	113,5
	$\text{ZnCl}_2$	63,5	66,1	14,4	0,2	-
	BaO	558,15	70,29	53,30	4,35	8,30
	$\text{Al}_2\text{O}_3$	1675,61	50,92	114,77	12,08	35,44
	$\text{ZnSO}_4$	234,9	28,6	17,07	20,8	-
	ZnO	83,24	10,43	11,71	1,22	2,18
$\text{BaCO}_3$	1211,00	112,1	86,9	48,95	11,97	
$\text{CO}_2$	393,51	213,94	44,14	9,04	8,54	

Результати термодинамічних розрахунків змін ентальпії, ентропії та вільної енергії Гіббса реакцій наведені у таблиці 2.

Таблиця 2. Результати термодинамічних розрахунків

Номер реакції	$\Delta H_{298}$ , кДж/моль	$\Delta S_{298}$ , Дж/(моль·К)	$\Delta G_{298}$ , кДж/моль
1	526,75	-57,92	509,4898
2	-966,62	82,07	-942,1631
3	-1440,2	150,06	-1395,482
4	-1467,99	96,25	-1439,308
5	-2403,71	232,13	-2334,535
6	-4784,37	247,94	-4710,484
7	-38,67	-54,51	-54,91398
8	-3990,88	68,15	-3970,571
9	-1451,12	-12,26	-1454,773
10	-2141,19	19,83	-2135,281
11	-2220,5	-56,51	-2237,34
12	-4111,5	474,37	-3970,138
13	-16729,8	660,13	-16533,07
14	1276,39	11,46	1279,805
15	-1488,02	152,44	-1442,593
16	-2014,39	128,03	-1976,237
17	-1966,9	159,89	-1919,253
18	-3335,6	223,97	-3268,857
19	-4041,59	291,73	-3954,654
20	-563,84	56,79	-546,9166
21	41,22	465,95	180,0731
22	-1365,42	200,24	-1305,748
23	-2055,49	232,33	-1986,256
24	-2049,1	368,49	-1939,29
25	-3417,8	432,57	-3288,894
26	-4890,59	1216,03	-4528,213
27	253,56	173,39	305,2302
28	770,1	628,26	957,3215
29	-803,83	397,38	-685,4108
30	-1217,69	741,27	-996,7915
31	-1202,13	450,97	-1067,741
32	-2018,41	1138,65	-1679,092
33	-4664,93	799,74	-4426,607
34	-410,25	343,35	-307,9317

Одержані результати свідчать про можливість протікання реакцій (2–4, 6–13, 15–20, 22–26, 29–34), тобто хімічна стійкість матеріалів до агресивних середовищ буде проявлятися в реакціях (1, 5, 14, 21, 27, 29). Візуально розраховані дані представлені на діаграмі (рис. 1).

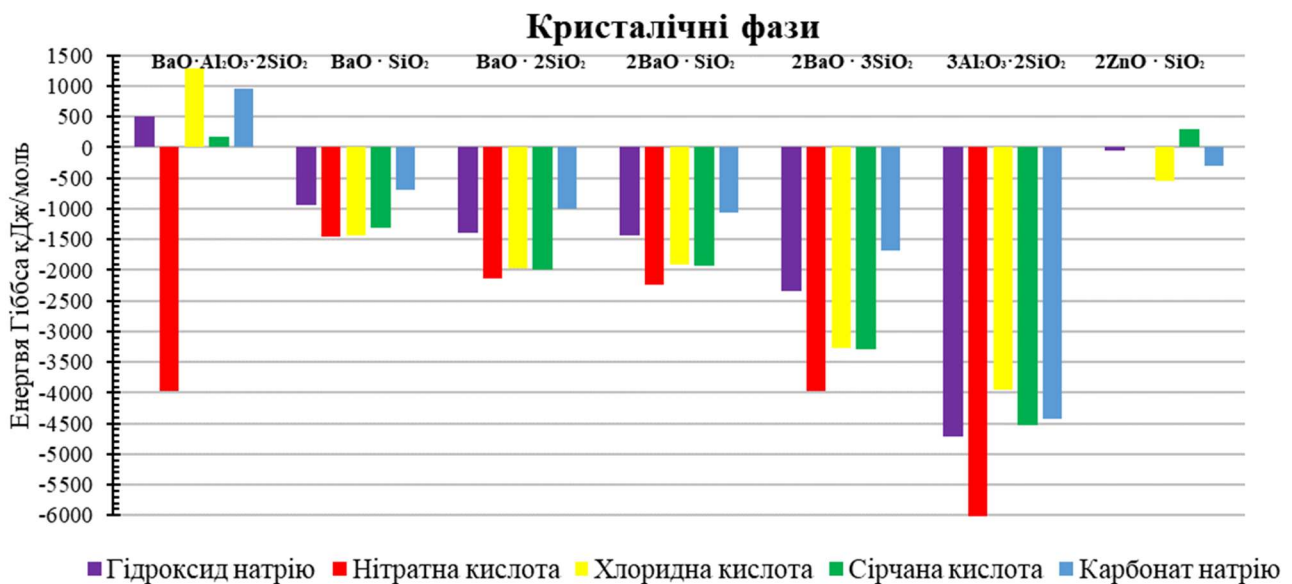


Рисунок 1 – Енергія Гіббса реакцій взаємодії кристалічних фаз з різними агресивними реагентами

Порівнюючи одержані дані можна зазначити, що нітратна кислота має найбільшу реактивну здібність з досліджених реагентів і впливає на всі сполуки.

Сульфатна кислота  $H_2SO_4$  також взаємодіє з майже усіма обраними сполуками, крім  $BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  та  $2ZnO \cdot SiO_2$ . Згідно отриманих даних цельзіан являється сполукою, що є хімічно стійкою до впливу агресивних компонентів середовища експлуатації радіопрозорого керамічного матеріалу, що обумовлюється достатньо низкою вірогідністю її взаємодії з кислотами та лугами.

### Список використаних джерел

1. Wen G., Wu G.L., Lei T.Q. Co-enhanced  $SiO_2$ -BN Ceramics for Hightemperature Dielectric Application. J. Euro Ceram.Soc. 2000. 11. P.19–23.
2. Q. Meng, Z. Zhao, Y. Sun, X. Lie, H. Ji. Low temperature pressureless sintering of dense silicon nitride using  $BaO-Al_2O_3-SiO_2$  glass as sintering aid. Ceramics International. 2017. 43. P. 10123–10129.
3. Peter Linstrom NIST Chemistry WebBook - SRD 69, National Institute of Standards and Technology. 2017 <https://doi.org/10.18434/T4D303>
4. Хімічна технологія тугоплавких неметалевих і силікатних матеріалів у прикладах і задачах : навч. посіб. : у 2 ч. – Ч.2 : Фізико-хімічні системи, фазові рівноваги, термодинаміка, ресурсо- та енергозбереження в технології ТНСМ / О. Ю Федоренко, Я. М. Пітак, М.І. Рищенко [та ін.] ; за ред. М.І. Рищенко. – Х. : Вид-во «Підручник НТУ «ХПІ»», 2013. 326 с.