

М.И. РЫЩЕНКО, д-р техн. наук, проф., проф., НТУ «ХПИ»,

Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХПИ»,

М.Ю. ЛИСЮТКИНА, асп., НТУ «ХПИ»

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФАЗ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ

Обсуждаются результаты термодинамического анализа реакций возможного взаимодействия основных кристаллических фаз муллито-кремнеземистой, корундовой, сподуменово-кордиеритовой, периклазовой, цельзиановой керамик и керамики на основе шпинели с разными агрессивными средами в интервале температур 323÷573К, соответствующих условиям эксплуатации химически стойких керамических материалов.

Ключевые слова: муллит, корунд, кордиерит, периклаз, магниезиальная шпинель, сподумен, энергия Гиббса, кислото- и щелочестойкость керамики/

Введение. Химическая стойкость являются одними из основных показателей керамики, определяя ее пригодность, как конструкционного материала для изготовления оборудования, которое работает в агрессивных средах.

Проведение термодинамических расчетов позволяет установить степени стабильности основных фазообразующих соединений в зависимости от активности химических реагентов и определять применимость различных керамических материалов в зависимости от условий эксплуатации в машиностроении, в металлургии, в химической промышленности, в деревообрабатывающей и в авиационной промышленности.

Учитывая выше сказанное, интерес представляет прогнозирование возможности протекания химических реакций между основными кристаллическими фазами разных по составу керамик и растворами различных кислот, щелочей и электролитов.

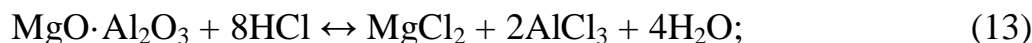
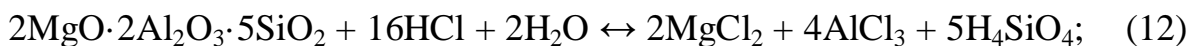
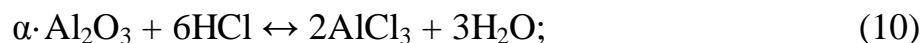
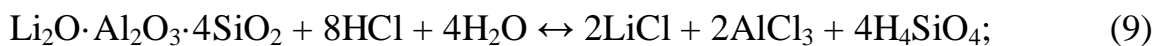
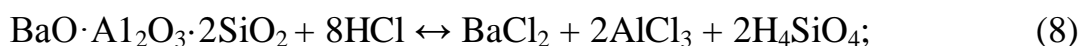
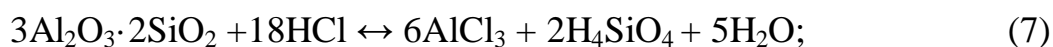
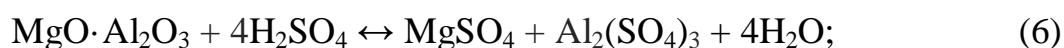
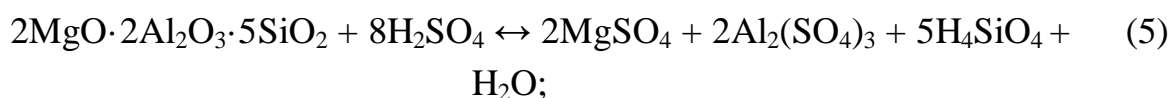
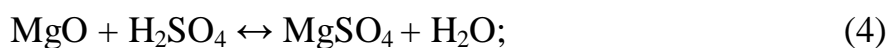
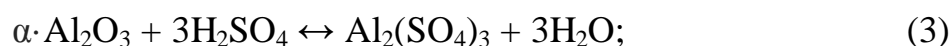
Целью исследований является оценка применимости разных по фазовому составу керамических материалов (муллито-кремнеземистой, корундовой, сподуменово-кордиеритовой, периклазовой, цельзиановой керамик и керамики на основе шпинели) при службе в условиях непосредственного контакта с кислотными и щелочными растворами на основе анализа реакций взаимодействия с ними основных фазообразующих соединений (муллит,

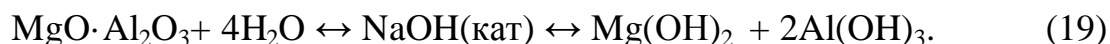
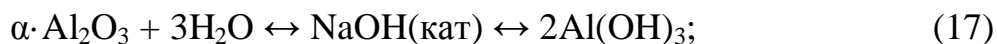
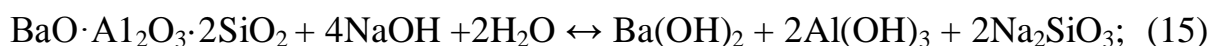
глинозем, корунд, кордиерит, периклаз, шпинель, сподумен).

На наш взгляд, анализ свободной энергии Гиббса химических реакций позволит не только установить вероятность их протекания и определить условия эксплуатации таких видов керамик на производстве, но и прогнозировать срок службы изделий.

Методика расчета. Термодинамические расчеты реакций взаимодействия кристаллических фаз керамических материалов с агрессивными средами проводились по методике, описанной В.А. Киреевым [1] и М.Х. Карапетьянцем [2].

С учетом содержания основных кристаллических фаз в составе муллит-кремнеземистой, корундовой, сподуменной, кордиеритовой, периклазовой, цельзиановой керамик и керамики на основе магнезиальной шпинели рассчитана энергия Гиббса реакций взаимодействия с серной и соляной кислотами, а также с гидроксидом Na.





Исходные данные для термодинамических расчетов, заимствованные из работ [3, 4], представлены в табл. 1.

Для указанных реакций рассчитаны значения ΔG_T в интервале температур 323 ÷ 573 К и установлены температурные зависимости энергии Гиббса. Графическая интерпретация полученных данных представлена на рис. 1.

Результаты и их обсуждение. Вероятность рассмотренных выше реакций оценивали по значению энергии Гиббса.

Как видно с рис.1 муллит является стабильной фазой по отношению ко всем рассмотренным реагентам, при этом с повышением температуры в заданном интервале значение ΔG_T° только возрастает. Поскольку основными фазами муллитно-кремнеземистой керамики является муллит, кварц и стеклофаза, целесообразно также анализировать поведение кристаллического (β -кварца) и стеклообразного SiO_2 при воздействии кислот и щелочей.

Ранее в работе Миронова И.М. [5] сообщалось, что путем термодинамических расчетов установлено, что кварц во всех модификациях остается устойчивым в интервале температур 600 ÷ 1000 К по отношению к кислотам, но при взаимодействии, например, с NaOH β -кварц, образует моносилкат натрия. Это свидетельствует о предпочтительности использования в щелочных средах муллитно-кремнеземистой керамики с меньшим содержанием β -кварца.

Как видно из рис.1, что в исследуемом интервале температур цельзиан устойчив по отношению к соляной кислоте и NaOH , однако существует возможность его взаимодействия с серной кислотой до температуры 523 К с образованием сульфата Al и кремневой кислоты. Из этого следует, что цельзиановая керамика является перспективным материалом для производства изделий химстойкой аппаратуры, работающих при повышенных температурах.

Таблица 1 – Исходные термодинамические константы керамических фаз и соединений

Соединение	$-\Delta H_{298}^{\circ}$, кДж/моль	C_p			ΔS_{298}° , Дж/К·моль	$-\Delta G_{298}^{\circ}$, кДж/моль	Т, К
		а	б·10 ³	с·10 ⁻⁵			
3Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	6996,98	84,22	20	- 25	251,208	7071,84	298 ÷ 2000
BaO·Al ₂ O ₃ ·2SiO ₂	4273,58	260,75	61,4	-	200,726	4333,40	-
Li ₂ O·Al ₂ O ₃ ·4SiO ₂	6084,4	-	-	-	528,32	2859,17	-
α-Al ₂ O ₃	1676,73	27,43	3,06	- 8,47	51,02	1583,45	298 ÷ 1800
MgO	602,229	10,18	1,74	- 1,48	26,796	569,95	298 ÷ 2100
2MgO·2Al ₂ O ₃ ·5SiO ₂	9114,66	10,07	1,74	-	407,38	8603,87	-
MgO·Al ₂ O ₃	2297,55	36,8	6,4	- 9,78	80,64	2172,7	298 ÷ 1800
Al ₂ (SO ₄) ₃	3437,28	88,09	14,8	- 27,12	239,48	3094,00	-
H ₂ SO ₄	812,76	-	-	-	157,005	690,75	-
HCl	92,36	6,27	- 1,24	- 0,3	186,92	95,35	298 ÷ 2000
LiCl	405,7	11	3,4	-	58,197	-	298 ÷ T _{пл}
AlCl ₃	704,64	13,25	28	-	110,74	629,28	298 ÷ T _{пл}
BaCl ₂	860,64	17	3,34	- 2,86	125,60	811,40	298 ÷ 1198
H ₄ SiO ₄	1482,13	-	-	-	192,59	1333,91	-
H ₂ O	241,98	7,3	2,46	-	188,84	228,74	298 ÷ 2750
BaSO ₄	1466,22	9,89	1,37	-	132,3	1353,93	298 ÷ 1551
Li ₂ SO ₄	1435,36	33,34	15,64	0,09	114,3	1322,61	298 ÷ 859
MgSO ₄	1285,77	26,18	8,35	- 5,08	91,69	1171,47	298 ÷ T _{пл}
MgCl ₂	641,75	18,9	1,42	-	89,598	592,18	298 ÷ 987
NaOH	427,01	19,2	-	-	52,34	377,27	298 ÷ 593
Al(OH) ₃	1276,97	-	-	-	82,899	1143,00	298 ÷ 425
Na ₂ SiO ₃	1520,06	25,45	17,83	1,96	123,72	1429,16	298 ÷ 1361
Ba(OH) ₂	947,05	-	-	-	-	857,04	-
LiOH	487,76	-	-	-	42,71	443,38	-
Mg(OH) ₂	928,51	13,04	15,8	-	63,18	837,57	298 ÷ 600

Протекание реакций взаимодействия сподумена с вышеуказанными химическими реагентами возможно в интервале 323 ÷ 573 К, что исключает использование такого рода сподуменовой керамики в производстве химстойких изделий.

Полученные данные свидетельствуют о том, что корунд устойчив к соляной кислоте, однако при взаимодействии с серной кислотой может разрушаться с образованием сульфата алюминия. Реакция взаимодействия корунда с гидроксидом натрия маловероятна при температуре 323 К и с повышением температуры становится невозможной. Т.о. можно сделать вывод о том, что

корундовая керамика пригодна для изготовления деталей аппаратов и изделий, работающих в условиях агрессивных сред и повышенных температур.

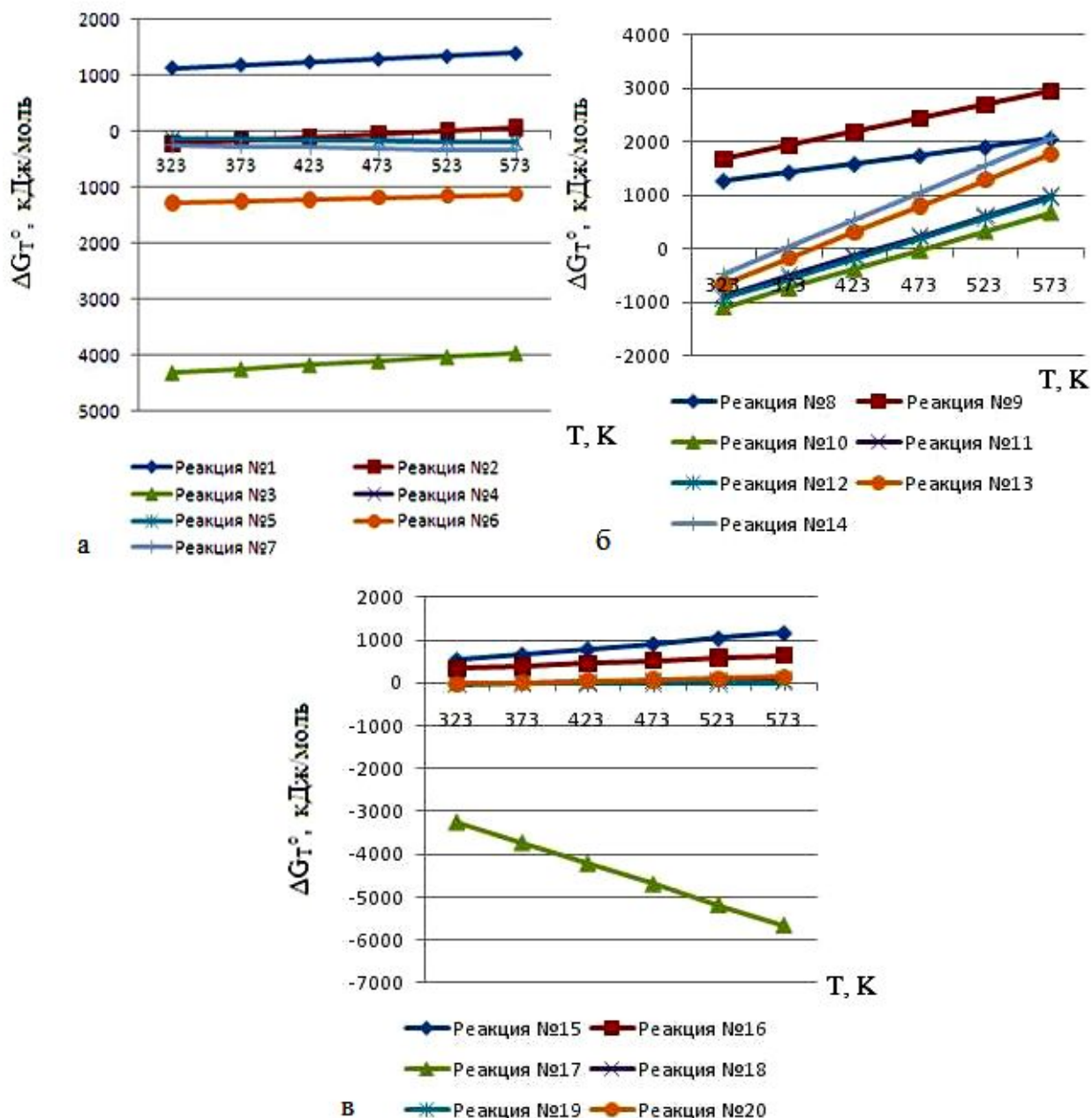


Рис. 1 – Зависимость ΔG_T° для реакций взаимодействия основных кристаллических фаз разных керамических материалов с агрессивными реагентами: а – H₂SO₄, б – HCl, в – NaOH.

Судя из результатов расчетов, магнезиальная шпинель во всем исследуемом интервале температур взаимодействует с рассматриваемыми реагентами (H₂SO₄, HCl, NaOH). Это позволяет предполагать, что при повышенных температурах керамика на основе шпинели проявляет высокую устойчивость к воздействию агрессивных сред.

Полученные данные свидетельствуют о том, что корунд устойчив к со-

ляной кислоте, однако при взаимодействии с серной кислотой может разрушаться с образованием сульфата алюминия. Реакция взаимодействия корунда с гидроксидом натрия маловероятна при температуре 323 К и с повышением температуры становится невозможной. Можно сделать вывод о том, что корундовая керамика пригодна для изготовления деталей аппаратов и изделий, работающих в условиях агрессивных сред и повышенных температур.

Судя из результатов расчетов, магнезиальная шпинель во всем исследуемом интервале температур взаимодействует с рассматриваемыми реагентами (H_2SO_4 , HCl , NaOH). Это позволяет предполагать, что при повышенных температурах керамика на основе шпинели проявляет высокую устойчивость к воздействию агрессивных сред.

В фазовом составе кордиеритовой керамики содержание кордиерита достигает 80 %, что говорит о главенствующей роли этой фазы в формировании свойств материала. Как видно из полученных данных, для реакций взаимодействия кордиерита с вышеуказанными кислотами в интервале 323 ÷ 573 К свободная энергия Гиббса принимает отрицательные значения, хотя и увеличивается при повышении температуры, что дает основания предполагать вероятность этих химических реакций. В свою очередь это свидетельствует о нежелательном применении кордиеритовой керамики для производства химстойких материалов. Исходя из полученных расчетных данных, периклазовая керамика устойчива во всем интервале исследуемых температур по отношению к соляной кислоте. Однако периклаз взаимодействует с серной кислотой и существует вероятность его реакции с NaOH при температуре 323 К с образованием $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$ (NaOH выступает катализатором), так как $\Delta G_{323}^0 = -20,338$, но при повышении температуры значение свободной энергии Гиббса для этой реакции растет, что свидетельствует о невозможности протекания химической реакции взаимодействия $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с щелочью в сторону образования гидроксидов магния и алюминия. Таким образом, использование такого рода керамики для изготовления материалов, применяемых в кислотных средах, не целесообразно, однако в щелочной среде при повышенных температурах вполне применимы.

Выводы:

Для производства химически стойких материалов перспективны такие виды керамики, как: муллито-кремнеземистая, корундовая, периклазовая, а также при одновременном воздействии агрессивных реагентов и высоких температур: магнезиальная и цельзиановая керамики.

В то же время следует учитывать, что химические свойства керамических материалов в результате длительного пребывания в агрессивной среде при высокой температуре существенно изменяются.

Процессы разрушения керамических материалов имеют диффузионную природу и, как следствие, ускоряются при повышении температуры и с течением времени. Поэтому для детального изучения процессов, протекающих в керамике при взаимодействии с агрессивными средами в условиях повышенных температур, необходимо привлечение экспериментальных исследований, что позволит подтвердить или опровергнуть расчетные данные.

Список литературы: 1. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций / В.А. Киреев. – М.: Химия, 1970. – 537 с. 2. *Карапетьянц М.Х.* Методы сравнительного расчета физических свойств / М.Х. Карапетьянц. – М.: Наука, 1965. – 405 с. 3. *Бабушкин В.И.* Термодинамика силикатов / В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев, О.П. Мchedlov-Петросян. – М.: Стройиздат, 1986. – 408 с. 4. *Шабанова Г.Н.* Барийсодержащие оксидные системы и вяжущие материалы на их основе / Г.Н. Шабанова. – Х.: НТУ «ХПИ», 2006. – 280 с. 5. *Миронов И.М.* Химически устойчивые конструкционные керамические материалы и основы технологии их производства: автореф. дис. на соискание учен. степ. докт. техн. наук: спец. 05.17.11 «Технология тугоплавких неметаллических материалов» / И.М. Миронов. – Л., 1979. – 39 с.

Referens: 1. *Kireev V.A.* Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike himicheskikh reakcij / V.A. Kireev. – Moscow: Himija, 1970. – 537 s. 2. *Karapet'janc M.H.* Metody sravnitel'nogo rascheta fizicheskikh svojstv / M.H. Karapet'janc. – Moscow: Nauka, 1965. – 405 s. 3. *Babushkin V.I.* Termodinamika silikatov / V.I. Babushkin, G.M. Matveev, O.P. Mchedlov-Petrosjan. – Moscow: Strojizdat, 1986. – 408 s. 4. *Shabanova G.N.* Barijsoderzhashhie oksidnye sistemy i vjazhushhie materialy na ih osnove / G.N. Shabanova. – Kharkov: NTU «HPI», 2006. – 280 s. 5. *Mironov I.M.* Himicheski ustojchivye konstrukcionnye keramicheskie materialy i osnovy tehnologii ih proizvodstva: avtoref. diss. na soisk. uchen. step. d-ra tehn. nauk: spec. 05.17.11 «Tehnologija tugoplavkih nemetallicheskih materialov» / I.M. Mironov. – Leningrad, 1979. – 39 s.

Надійшла до редколегії (Received by the editorial board) 01.07.14

УДК 666.77

Термодинамические расчеты взаимодействия кристаллических фаз керамических материалов с агрессивными средами / М.И. РЫЩЕНКО, Е.Ю. ФЕДОРЕНКО, М.Ю. ЛИСЮТКИНА // Вісник НТУ «ХПІ». – 2014. – № 52 (1094). – (Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія). – С. 98 – 105. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821.

Обговорюються результати термодинамічного аналізу реакцій можливої взаємодії основних кристалічних фаз муліто-кремнеземистої, корундової, сподуменової, кордієритової, периклазової, цельзіанової керамік і кераміки на основі шпінелі з різними агресивними середовищами в інтервалі температур 323 ÷ 573 К, відповідних умовам експлуатації хімічно стійких керамічних матеріалів.

Ключові слова: муліт, корунд, кордиерит, периклаз, магнезіальна шпінель, сподумен, енергія Гіббса, кислото-і лугостійкість кераміки.

UDC 666.77

Thermodynamic calculations of the interaction of crystalline phases of ceramic materials with aggressive media / M. I. RYSHENKO, E. J. FEDORENKO, M. J. LISYUTKINA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 52 (1094). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 98 – 105. – Bibliogr.: 5 names. – ISSN 2079-0821.

The results of the thermodynamic analysis of the interaction reactions possibility of the main crystalline phases of mullite-siliceous, corundum, spodumene, cordierite, magnesia, magnesite ceramics and also ceramic, based on spinel, with different aggressive media in the temperature range $323 \div 573$ K, that is corresponding to the operating conditions of chemically resistant ceramic materials.

Keywords: mullite, corundum, alumina, cordierite, periclase, alumomagnezian spinel, spodumene, Gibbs energy, acid-alkali resistance of ceramics.

УДК 666.762

Г.Д. СЕМЧЕНКО, д-р техн. наук, проф., НТУ «ХП»,
Д.А. БРАЖНИК, канд. техн. наук., наук. співроб., НТУ «ХП»,
В.В. ПОВШУК, асп., НТУ «ХП»,
Н.В. ЄВДОКИМОВА, студ., НТУ «ХП»,
О.Є. СТАРОЛАТ, наук. співроб., НТУ «ХП»,
А.О. ЛИТОВЧЕНКО, студ., НТУ «ХП»

ВИЯВЛЕННЯ СПІВІСНУВАННЯ Ni та NiO З КОМПОНЕНТАМИ СИСТЕМИ Ni – Mg – O – C

У роботі представлено термодинамічні розрахунки системи Ni – Mg – O – C. Визначено фази, що співіснують, виконано триангуляцію потрійних підсистем і представлено тетраедрація системи. Встановлено, що при виготовленні периклазовуглецевих вогнетривів необхідно використовувати шихти матеріалу, які обмежені складами MgO, Ni, NiO, MgNi₂ і MgO. В якості антиоксиданту в цьому випадку можливе використання нікелю і/або оксиду нікелю.

Ключові слова: антиоксидант, оксид нікелю, термодинамічні розрахунки, співіснування фаз.

Вступ. Для виявленні можливості співіснування ніколу та оксиду ніколу з компонентами периклазовуглецевих вогнетривів необхідно провести термо-

© Г.Д. Семченко, Д.А. Бражник, В.В. Повшук, Н.В. Євдокимова, О.Є Старолат,
А.О. Литовченко, 2014