

ТЕРМОДИНАМІЧНІ ОСНОВИ МОДИФІКАЦІЇ КЕРАМІКИ СИЛІЦІЙОРГАНІЧНИМИ СПОЛУКАМИ

© Гивлюд М.М., Дублянська І.Л., 2006

Розраховано термодинамічні показники утворення нових хімічних зв'язків за модифікації кераміки силіційорганічними сполуками.

Thermodynamic data of the formation of chemical bonds while modificationg ceramics with organic compound of silicon are calculated.

Постановка проблеми. Більшість традиційних керамічних матеріалів складається з силікатів алюмінатів та алюмосилікатів лужних, лужно-земельних та інших металів. Як правило, ці мінерали та їх суміші у вигляді аморфних склоподібних мас є іонними структурами, основну частину об'єму яких займають аніони кисню, зв'язані між собою додатними зарядами – катіонами. Очевидно, що властивості таких матеріалів, і, зокрема температура плавлення, залежать від характеристик катіонів (іонного радіуса та заряду) і їх співвідношень.

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Згідно з термодинамічними уявленнями плавлення ендотермічний процес, що характеризується прихованою теплотою плавлення, тобто кількістю теплоти, яку необхідно передати речовині, нагрітій до температури плавлення, щоб перевести її в рідкий стан. Ця теплота витрачається на подолання сил витягання між частинками твердого тіла і дорівнює різниці взаємодії між частинками в твердому та рідкому стані. Процес плавлення можна розглядати як руйнування дальнього порядку кристала внаслідок теплового руху частинок. Частинки матеріалу в твердому стані коливаються лише біля свого положення рівноваги. За підвищення температури зростає кінетична енергія теплового руху частинок, а за досягнення температури плавлення кінетична енергія стає співрозмірною з потенціальною. З'являється можливість переходу частинок в нове положення рівноваги, речовина стає рухливою, відбувається перехід в рідкий стан. Очевидно, що температура плавлення залежить від енергетичного бар'єра переходу частинок в нове положення рівноваги, для визначення якої необхідно розглянути взаємодії між частинками матеріалу [1, 2].

Мета роботи – встановити термодинамічні умови формування захисного шару покриття за модифікування поверхні силікатних матеріалів.

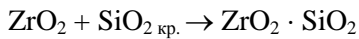
Результати досліджень. Для силікатних матеріалів характерними є іонно-ковалентні зв'язки з перевагою іонного. Їх можна подати у вигляді моделі, побудованої з аніонів кисню і катіонів силіцію і металів. Враховуючи це, розглянуто електростатичні взаємодії між іонами $\text{Si}^{4+} - \text{O}^{2-} - \text{R}^{x+}$ за таких умовних спрощень: 100% – іонність зв'язків і розташування іонів в одну лінію, тобто між ними – 180° . В розглянутій моделі існують як електростатичні сили притягання між іонами O^{2-} і R^{x+} , так і сили відштовхування між однойменно зарядженими іонами Si^{4+} і R^{x+} . Для переходу іона R^{x+} в нове положення рівноваги йому необхідно подолати енергетичний бар'єр ΔE . Виведено формулу для визначення величини ΔE за умови переміщення катіона R^{x+} на віддаль, еквіваленту до його радіуса:

$$\Delta E = \frac{z_3}{4\pi\epsilon_0} \left(z_2 \left(\frac{1}{r_2 + r_3} - \frac{1}{r_2 + 2r_3} \right) - z_1 \left(\frac{1}{r_1 + 2r_2 + r_3} - \frac{1}{r_1 + 2r_2 + 2r_3} \right) \right),$$

де z_1, z_2, z_3 – заряди катіона Si^{4+} , аніона O^{2-} , катіона R^{x+} ; r_1, r_2, r_3 – відповідні ефективні іонні радіуси, нм; ϵ_0 – електрична стала, $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12}$ Ф/м.

За наведеною формулою були розраховані значення ΔE для більшості бінарних силікатних систем. Встановлено, що між розрахованими величинами ΔE і відомими значеннями температур евтектик у відповідних системах $\text{SiO}_2 - \text{R}_x\text{O}_y$ існує кореляційний зв'язок, причому зі збільшенням ΔE температура плавлення зростає.

Проведено розрахунок термодинамічних параметрів можливості утворення найбільш розповсюджених силікатних фаз, які наявні у керамічних виробках і відіграють основні функції у формуванні експлуатаційних властивостей:



$$\Delta H^\circ_{298} = -483,3 + 215,64 = -267,66 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -456,95 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta a = 10,25$$

$$\Delta b = 0,76 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = -7,17 \cdot 10^5$$

$$\Delta H^\circ = \Delta H^\circ_{298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{298} = -267,66 - 3054,5 - 33,75 - 2406,04 = -5761,95$$

$$\Delta G^\circ_{\tau} = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2T} + yT = -5761,95 - 17401,77 - 33,75 + 1203,02 + y298 - 456,95 =$$

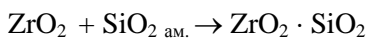
$$= -21994,45 + y298$$

$$y = 72,27$$

$$\Delta G^\circ_{1000} = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \frac{\Delta c}{2T} + yT = -5761,95 - 70804,49 - 380 + 358,5 + 72,27 \cdot 1000 =$$

$$= -4317,94$$

$$\Delta G^\circ_{1500} = -5761,95 - 112440,76 - 855 + 239 + 108405 = -10413,71$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -483,3 + 215,48 = -267,82 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -456,95 + 202,83 = -254,12 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta a = 11,27$$

$$\Delta b = -0,88 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = -3,72 \cdot 10^5$$

$$\Delta H_0 = \Delta H^\circ_{298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{298} = -267,82 - 3358,46 + 39,07 - 1248,32 = -4835,53$$

$$\Delta G^\circ_{\tau} = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} T^2 - \frac{\Delta c}{2 \cdot 298} + yT = -4835,53 - 19133,46 - 39,07 + 624,16 + y298 =$$

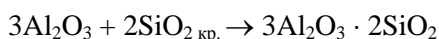
$$= -23305,76 + y298$$

$$-254,12 = -23305,76 + y298$$

$$y = 77,35$$

$$\Delta G^\circ_{1000} = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \frac{\Delta c}{2T} + yT = -4835,53 - 77850,4 + 440 + 186 + 77350 = -4709,93$$

$$\Delta G^\circ_{1500} = -4835,53 - 123629,99 + 990 + 124 + 116025 = -11326,52$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -1631,62 + 1185 + 431,28 = -15,34 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -1539,98 = -1539,98 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta a = 115,9 - 49,11 - 28,8 = 37,99$$

$$\Delta b = 11,2 - 33,3 - 4,08 = -26,18 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = -37 \cdot 10^5$$

$$\Delta H_0 = \Delta H^\circ_{298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{298} = -15,34 - 11321,02 + 1162,44 - 12416,11 = -22590,03$$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} 298^2 - \frac{\Delta c}{2 \cdot 298} + yT$$

$$\Delta G^\circ_T = -22590,03 - 64496,91 + 1162,44 + 6208,05 + y298$$

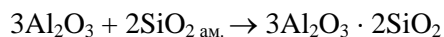
$$- 1539,98 = -79716,45 + y298$$

$$y = 262,34$$

$$\Delta G^\circ_{1000} = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \frac{\Delta c}{2T} + yT = -22590,03 - 262425,62 + 13090 + 1850 + 262340 =$$

$$= -7735,65 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{1500} = -22590,03 - 416743,86 + 29452,5 + 1233,4 + 393510 = -15137,99$$



$$\Delta H^\circ_{298} = -1631,62 + 1185 + 430,96 = -15,66 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{298} = -1539,98 + 405,66 = -1134,32 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta a = 115,9 - 49,11 - 26,76 = 40,03$$

$$\Delta b = 11,2 - 33,3 - 7,36 = -29,46 \cdot 10^{-3}$$

$$\Delta c = -37 + 6,9 = -30,1 \cdot 10^{-5}$$

$$\Delta H_0 = \Delta H^\circ_{298} - \Delta a \cdot 298 - \frac{\Delta b}{2} \cdot 298^2 + \frac{\Delta c}{298} = -15,66 - 11928,94 + 1308,08 - 10100,67 = -20737,19$$

$$\Delta G^\circ_T = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} 298^2 - \frac{\Delta c}{2 \cdot 298} + yT = -20737,19 - 67960,29 + 1308,08 + 5050,34 + y -$$

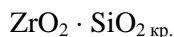
$$- 1134,32 = -82339,06 + y \cdot 298$$

$$y = 272,5$$

$$\Delta G^\circ_{1000} = \Delta H_0 - \Delta a T \ln T - \frac{\Delta b}{2} \cdot T^2 - \frac{\Delta c}{2T} + yT = -20737,19 - 276517,44 + 14730 + 1505 + 272500 =$$

$$= -8519,63 \text{ ккал/моль}$$

$$\Delta G^\circ_{1500} = -20737,19 - 439122,3 + 33142,5 + 1003,34 + 408750 = -16963,65$$

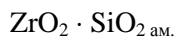


$$\Delta G^\circ_{1680} = -5761,95 - 100 + 885,17 - 10180,5 + 213,39 + 121413,6 = -13092,63$$

$$\Delta G^\circ_{1640} = -5761,95 - 124435,21 - 1022,05 + 218,59 + 118522,8 = -12477,82$$

$$\Delta G^\circ_{1620} = -5761,95 - 122713,96 - 997,27 + 221,3 + 117077,4 = -12174,48$$

$$\Delta G^\circ_{1600} = -5761,95 - 120995,25 - 972,8 + 224,06 + 115632 = -11873,94$$

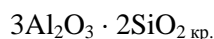


$$\Delta G^\circ_{1680} = -4835,53 - 140611,31 + 1241,86 + 110,71 + 129948 = -14146,27$$

$$\Delta G^\circ_{1640} = -4835,53 - 136818,03 + 1183,42 + 113,41 + 126854 = -13502,73$$

$$\Delta G^\circ_{1620} = -4835,53 - 134925,49 + 1154,74 + 114,81 + 125307 = -13184,47$$

$$\Delta G^\circ_{1600} = -4835,53 - 133035,75 + 1126,4 + 116,25 + 123760 = -12868,63$$

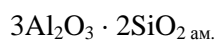


$$\Delta G^\circ_{1300} = -22590,03 - 354110,69 + 22122,1 + 1423,08 + 341042 = -12113,54$$

$$\Delta G^\circ_{1260} = -22590,03 - 341719,0 + 20781,68 + 1468,25 + 330548,4 = -11510,7$$

$$\Delta G^\circ_{1240} = -22590,03 - 33541,15 + 20127,18 + 1491,94 + 325301,6 = -11210,46$$

$$\Delta G^\circ_{1220} = -22590,03 - 329375,56 + 19483,16 + 1516,39 + 320054,8 = -10911,24$$



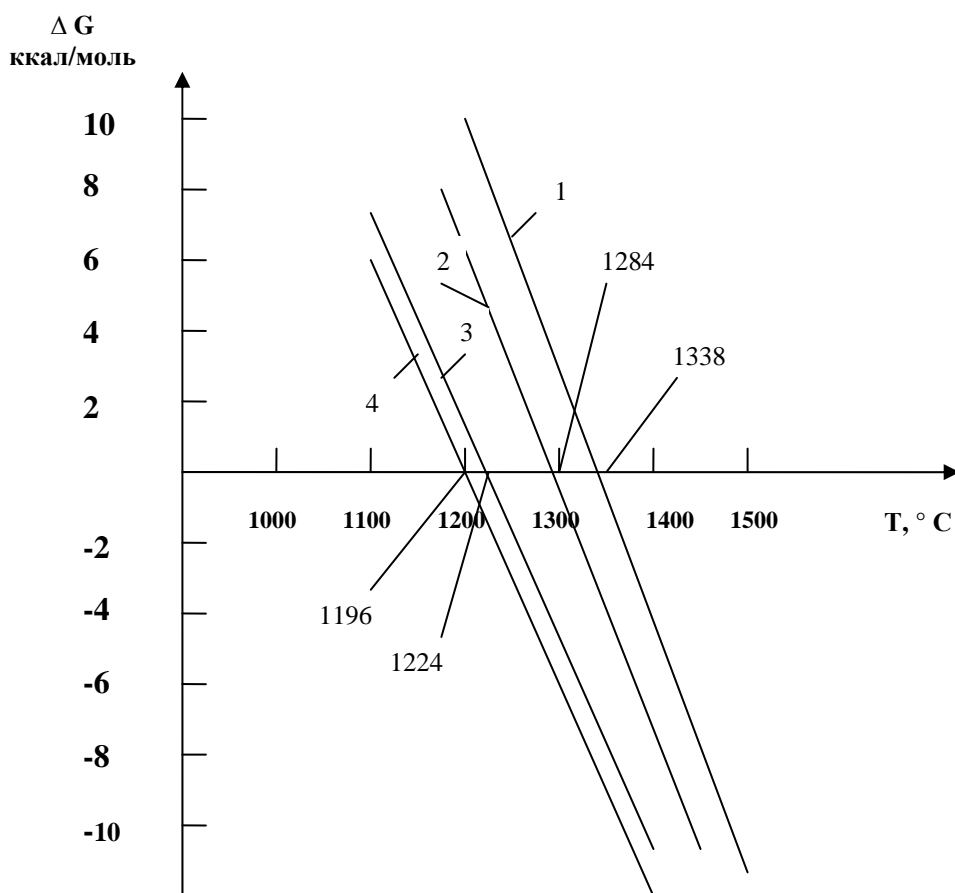
$$\Delta G^\circ_{1300} = -20737,19 - 373125,85 + 24893,7 + 1157,69 + 354250 = -13561,65$$

$$\Delta G^\circ_{1260} = -20737,19 - 360068,75 + 23385,35 + 1194,45 + 343350 = -12876,14$$

$$\Delta G^\circ_{1240} = -20737,19 - 353559,16 + 22648,84 + 1213,71 + 337900 = -12530,8$$

$$\Delta G^\circ_{1220} = -20737,19 - 347062,48 + 21924,13 + 1233,6 + 332450 = -12191,94$$

Результати розрахунків, показані на рисунку, вказують про можливість синтезу нових силікатних фаз під час термооброблення оксидних систем за відповідних температур.



Термодинамічна ймовірність утворення силікатів цирконію (1, 2) та алюмінію за модифікування кераміки силіційорганічними сполуками (КО-921)

Висновок. Наведена модель дає змогу пояснити зниження температури плавлення чистих речовин і утворення евтектичних розплавів з точки зору електростатичної взаємодії між іонами з різними зарядами і радіусами. Перехід у рідкий стан відбувається за температури, коли частинка речовини може подолати енергетичний бар'єр ΔE і перейти в нове положення рівноваги. Для цього необхідно, щоб це нове положення було вакантним, що найімовірніше відбувається на поверхні матеріалу (топлення матеріалу починається з поверхні) або за наявності дефектів (вакансій) в структурі. Отже, температура плавлення залежить від ступеня впорядкованості кристалічної ґратки, що із підвищенням дефектності структури зменшується.

1. Бабушкин В.И., Матвеев Г.М., Мчедлов-Петросян О.П. *Термодинамика силикатов.* – М., 1986. 2. Булах А.Г. *Методы термодинамики в минералогии.* – Л., 1974.