

Білогубкіна К.В.

ВПЛИВ ХІМІЧНО-АГРЕСИВНИХ РЕЧОВИН НА КЕРАМІЧНИЙ ОБТІЧНИК ЛІТАЛЬНИХ АПАРАТІВ НА ОСНОВІ ФАЗ ЦЕЛЬЗІАНУ ТА ВІЛЛЕМІТУ

У статті подані результати досліджень хімічної стійкості радіопрозорого керамічного матеріалу технічного призначення, що використовуються в аеро-космічній та військовій техніці, для покращення їх експлуатаційних характеристик. Область їх використання зобов'язує дотримуватись жорстких вимог щодо хіміко-технічних властивостей, адже деталі літака, ракети, космічного шатлу піддаються високим навантаженням під час польоту, при цьому швидкість передачі радіосигналу часто стає вирішальною, як для безпеки так і для оборони. Теоретичні розрахунки проводилися за принципом дослідження зміни вільної енергії Гіббса хімічної реакції між матеріалом та реагентів з середовища його експлуатації при температурі від -60 до 1500 °С. В якості реагентів, що можуть вступати в реакцію з кристалічними фазами цельзіана та віллеміта радіопрозорого конструкційного матеріалу носового обтічника, обрано нітратна, хлоридна та сірчана кислоти, гідрооксид та карбонат натрію. Дослідження показали, що цельзіан вступає в реакцію з карбонатом натрію, але являється хімічно стійким до впливу інших реагентів, що в цілому позначається як позитивний результат дослідження. Однак, кристали віллеміту реагують з усіма дослідженими агресивними реагентами, що при значних їх кількості в матеріалі, здатні зменшити термін використання деталі. У зв'язку з цим для подальших досліджень є сенс або звести до мінімуму кількість кристалічної фази віллеміту в матеріалі, змінивши їх масове співвідношення, або внести в шихтову масу добавку для покращення хімічної стійкості. Так як важливим для дослідження є створення саме однорідної маси для виробництва носового обтічника, що значно оптимізує технологічний процес виробництва, замість виготовлення композитного матеріала.

На мою думку, дослідження в межах чотирикомпонентної оксидної системи $BaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$ в даній сфері є цікавою можливістю для технічного матеріалознавства значно удосконалили технології в сфері аеро-космічної та військової техніки, згідно вже наявної низки досліджень.

Ключові слова: *цельзіан, віллеміт, хімічна стійкість, радіопрозора кераміка, енергія Гіббса, керамічний обтічник.*

Актуальність дослідження. На сьогодні актуальною задачею є створення нових матеріалів для аеро-космічної та військової техніки, здатних покращити керованість літального апарату в умовах агресивного зовнішнього середовища експлуатації та захистити при цьому радіотехнічне обладнання від пошкодження, маючи при цьому всі необхідні фізико-технічні властивості, такі як: зміна діелектричної проникності та тангенс кута діелектричних втрат; межа міцності при вигинання; низька теплопровідність; тривала робота в діапазоні робочих температур три високій швидкості, стійкістю до теплових та аеродинамічних навантажень, виключенням виносу маси з поверхні обтічника високотемпературним швидкісним газовим потоком, а також ерозійною стійкістю до пиловатих потоків, снігових та дощових впливів.

Постановка проблеми. Наразі більшість конструкційних матеріалів не відповідає вище зазначеним вимогам, зазнають деформацію та руйнування при практичних випробуваннях та їх виробництво не є енергоефективним та економічно доцільним.

Теоретичний аналіз дослідження.

Згідно з попередніми дослідженнями використання керамічних матеріалів на основі двох, трьох синтезованих фаз (віллеміта, славсоніта, цельзіана, ганіта) є більш стійкими та мають стабільні діелектричні та фізико-технічні властивості, але при цьому більшість має слабку стійкість до впливу кислот [1-3]. Тому важливою складовою дослідження розрахунки хімічної стійкості матеріалу обтічника, результат яких покаже доцільність використання дослідного матеріалу в умовах його експлуатації при дії на нього агресивних хімічних реагентів за стрімкою зміною робочої температури, або можливість знівелювати слабкі сторони одного компонента за рахунок іншого.

Мета статті: дослідження впливу хімічно-агресивних речовин на радіопрозорий керамічний матеріал на основі фаз цельзіану та віллеміту, з метою прогнозування його зносостійкості при польоті в робочих температурах від -60 до 1500 °С.

Задачі дослідження: проведення рентгенофазового аналізу; вибір основних кристалічних фаз; провести термодинамічні розрахунки взаємодії кристалічної фази з агресивним середовищем з подальшим порівнянням хімічної стійкості.

Вибір фаз та реагентів. Вибір кристалічних фаз зумовлюється проведенням досліджень в межах чотирикомпонентної оксидної системи $BaO - ZnO - Al_2O_3 - SiO_2$, на основі дослідження її субсолідусної будови та вірогідності існування таких фаз як віллеміт (Zn_2SiO_4) та цельзіана ($BaAl_2Si_2O_8$). Для приготування дослідних зразків та забезпечення хімічної чистоти сировинних компонентів проведено синтез базових кристалічних фаз у співвідношення 1:1 (віллеміт до цельзіана). При цьому використано наступні сировинні компоненти у кількості: Пісок Новоселівський – 30,5мас.%; цинкові білила – 34,11мас.%; карбонат барію – 21,16мас.%; глинозем

металургічний марки Г-00 – 14,67мас.%. Формування зразків для рентгенофазового аналізу проводили з попереднім синтезом кристалічних фаз в два етапи, за температурами 1250°C та 1200°C.

Рентгенофазовий аналіз проводили із застосуванням дифрактометру ДРОН-3М з CuK α -випромінюванням та нікелевим фільтром при стандартних умовах його роботи. Для ідентифікації фаз використовували американську картотеку ASTM E1527-21 [4].

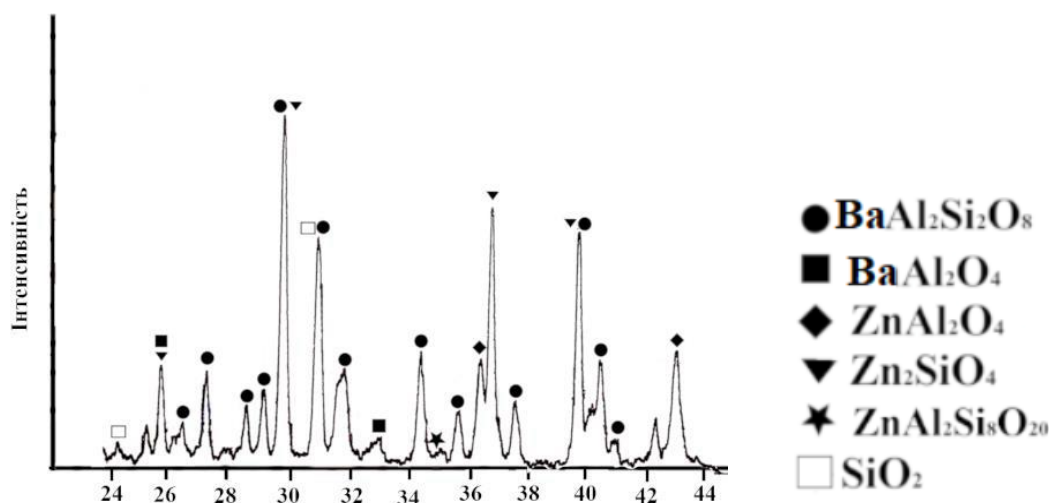


Рисунок 1 – Рентгенофазовий аналіз зразків

Важливим показником якості радіопрозорих керамічних матеріалами є хімічна стійкість, визначається в першу чергу природою фаз, що взаємодіють, та їх хімічним складом. Згідно з отриманими результатами (рис.1) в межах чотирьохкомпонентної системи BaO – ZnO – Al $_2$ O $_3$ – SiO $_2$ можна ідентифікувати шість фаз: BaAl $_2$ Si $_2$ O $_8$, BaAl $_2$ O $_3$, ZnAl $_2$ O $_4$, ZnSiO $_2$, ZnAl $_2$ Si $_8$ O $_20$. Зокрема найбільша інтенсивність спостерігається в рефlekсах цельзіана (BaAl $_2$ Si $_2$ O $_8$) та віллеміта (ZnSiO $_2$), тоді як інші менш виражені, а їх фізико-технічні характеристики не мають значного впливу на хімічну стійкість як основні кристалічні фази, а також частина супровідних фаз потребує проведення додаткових дослідів, зокрема для знаходження їх термодинамічні характеристики такі як: стандартну ентальпію та ентропію утворення. За відсутності цих даних вважаю доцільним не прораховувати можливі хімічні реакції взаємодії в навколишньому середовищі.

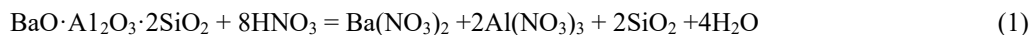
Також, беручи до уваги низьку частоту рефlekсів супунтніх фаз, можна зробити припущення, що кількість кристалів в матеріалі достатньо не багато, тому ними можна знехтувати.

Згідно аналізу стандартних вимог та умов експлуатації керамічного носового обтічника та існуючі на нього навантаження при польоті, було складено хімічні рівняння, що можливо протікатимуть на поверхні радіопрозорої деталі, при температурі від -60 до 1500 °C, що є узагальненою температурою експлуатації літального апарату в залежності від його призначення. (від ракет для пускових установок до космічних).

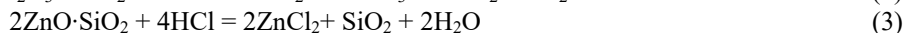
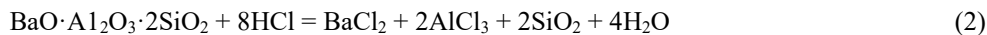
Для визначення значення кислотостійкості в якості реагентів були обрані: нітратна, хлоридна та сірчана кислоти; для визначення хімічної стійкості до лужних реагентів – гідроксид та карбонат натрію.

Проведення розрахунків. Розрахунки проводили, в умовах наближених до умов експлуатації (враховувалась температура можливого пробігу реакції при вищезазначених нормах), за методикою розрахунку вільної енергії Гіббса в інтервалі температур [5].

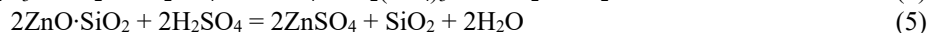
Нітратна кислота:



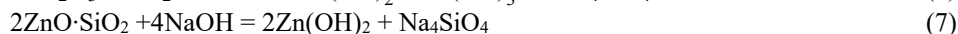
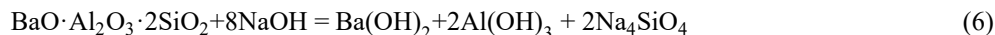
Хлоридна кислота:



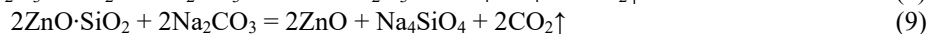
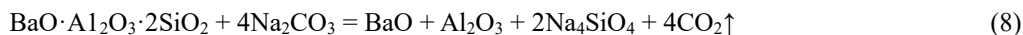
Сірчана кислота:



Гідроксид натрію:

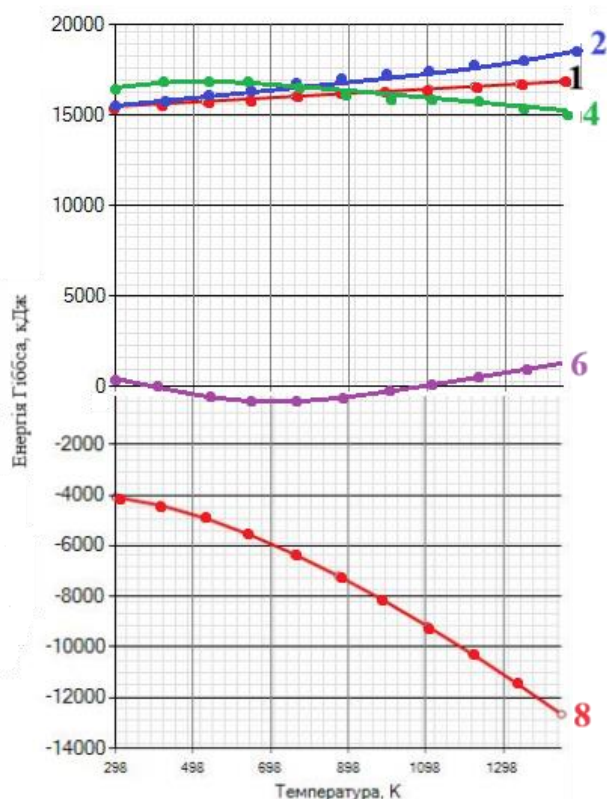


Карбонат натрію:

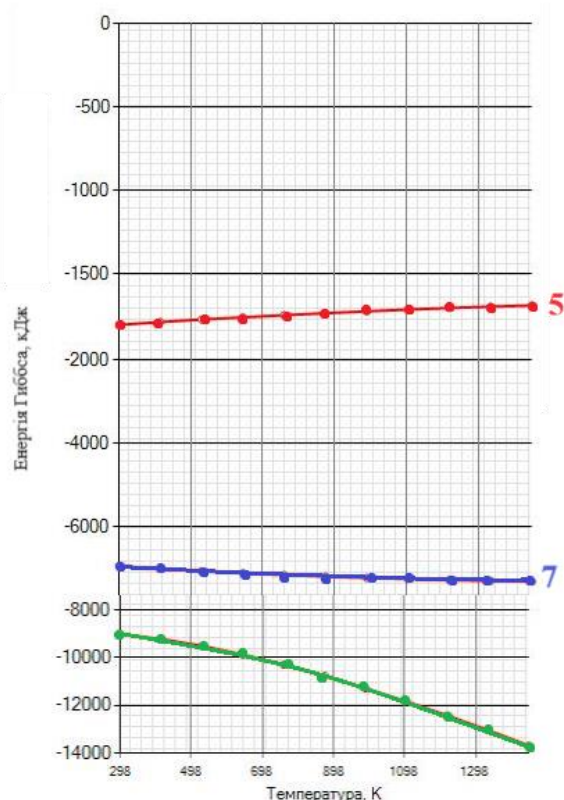


Таблиця 1

Вихідні термодинамічні дані			
Роль компонента	Сполука	$-ΔH^0_{298}$, кДж/моль	S^0_{298} , Дж/(моль·К)
Вихідні компоненти	$BaO \cdot Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$	4273,58	200,73
	$2ZnO \cdot SiO_2$	391,09	31,4
	NaOH	495,93	64,43
	HNO ₃	174,10	155,60
	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
	Al(OH) ₃	1276,97	82,90
	Na ₄ SiO ₄	2106,64	195,81
	H ₂ O (р)	285,83	69,95
	Ba(NO ₃) ₂	991,60	213,70
	Al(NO ₃) ₃	2850,10	468,00
	BaCl ₂	844,00	123,70
	SiO ₂ , β-кварц	911,07	42,09
	Zn(OH) ₂	153,42	19,4
	BaSO ₄	1465,20	132,20
	Al ₂ (SO ₄) ₃	3431,70	239,30
	ZnSO ₄	234,9	28,6
	CO ₂	393,51	213,94



а) для цельзіана



б) для віллеміта

Рисунок 2 - Схема можливості протікання реакції при температурі від -60 до 1500 °С, згідно зміни значень енергії Гіббса

Як видно зі схеми можливого протікання хімічних реакцій (див. рис.2а) лише три реакції не проходять 1,2 та 4, тобто цельзіан є хімічностійким до впливу нітритної, хлоридної та сірчаної кислоти, що може говорити про

його високу кислотостійкість, враховуючи достатньо високі значення енергії Гіббса. Також цікавим є його реакція з гідроксидом натрію, де лугостійкість проявляється на проміжках ≤ 350 K та ≥ 1090 K, що дає також достатньо широкий вибір використання матеріалу.

З отриманих даних видно, що вилеміт ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) не показує ні кислотостійкі ні лугостійкі показники. Такий результат здатен значно вплинути на міцнісні та діелектричні характеристики носового обтічника з часом його експлуатації, тому на майбутні дослідження варто або замінити його або додати в шихтовий склад додатковий компонент, для підсилення хімічної стійкості матеріалу. Такий вихід буде значно економічно доцільніший ніж виробництва комплексної радіопрозорої деталі шляхом наслоєння різних видів матеріалів (такий спосіб виготовлення носового обтічника дуже енергомісткий та часто має проблеми з відшаруванням шарів через зміну ТКЛР при зміні температури)

Висновки: В статті представленні результати теоретичного дослідження впливу хімічних реагентів на радіопрозорий керамічний матеріал технічного призначення відповідно до умов експлуатації, а саме при діапазоні температури $-60 \div 1500^\circ\text{C}$, що виникає на поверхні літального апарату чи ракети. В якості основних кристалічних фаз, обрано фази цельзіана ($\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$) та вилеміта (Zn_2SiO_4). Важливо зазначити, обрані фази повністю відповідають фізико-технічним характеристикам, необхідним для забезпечення достатнього рівня діелектричної проникності та міцності. Щодо хімічної стійкості, кристали вилеміту реагують з усіма дослідженими реагентами, хоча кристали цельзіану вступають в реакцію лише з карбонатом натрія. Такі результати можуть негативно вплинути на термін використання радіопрозорої деталі, та до знищення її міцності. Тому на разі плануються подальші дослідження з метою зниження хімічного впливу на конструкцію матеріалу, шляхом додавання в склад добавки для збільшення хімічної стійкості вихідного продукту.

Література

1. Розробка радіопрозорої кераміки на основі композиції системи $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ / Г. В. Лісачук, Р. В. Кривобок, А. В. Захаров, Є. В. Чефранов // Вісник НТУ «ХПІ». Серія: Хімія, хімічна технологія та екологія. – Х.: НТУ «ХПІ», 2016. – № 22 (1194). – С. 112-116. – Бібліогр.: 5 назв. – ISSN 2079-0821
2. Radio-transparent ceramic materials of spodumene-cordierite composition / Zaichuk, A.V., Amelina, A.A., Karasik, Y.V. and oth. // Functional Materials. – 2019. – №26(1). P. 174-181.
3. Study of burn action emulsion cosmetic product / L.V. KRICHKOVSKAYA, V.S. MARCHENKO, A.P. BELINSKAYA // Visnyk NTU «KhPI». – 2014. – № 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya ta ecolohiya). – P. 66 – 72. – Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.
4. American society for testing materials: Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numeral Index for X – Ray Diffraction Data. – Philadelphia, 2023
6. 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 інш.] ; за ред. М.І. Рищенко. – Х.: Вид-во «Підручник НТУ «ХПІ»», 2015.

References

1. Development of radio-transparent ceramics based on the composition of the $\text{BaO-SrO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ system / H.V. Lisachuk, R.V. Kryvobok, A.V. Zakharov, E.V. Chefranov // Bulletin of KhPI National Technical University. Series: Chemistry, chemical technology and ecology. - Kh.: NTU "KhPI", 2016. - No. 22 (1194). - P. 112-116. – Bibliography: 5 titles. – ISSN 2079-0821
2. Radio-transparent ceramic materials of spodumene-cordierite composition / Zaichuk, A.V., Amelina, A.A., Karasik, Y.V. and oth. // Functional Materials. – 2019. – No. 26(1). R. 174-181.
3. Study of burn action emulsion cosmetic product / L.V. KRICHKOVSKAYA, V.S. MARCHENKO, A.P. BELINSKAYA // Visnyk NTU "KhPI". – 2014. – No. 28 (1071). – (Series: Khimiya, khimichna tekhnolohiya that ecology). – P. 66 – 72. – Bibliogr.: 8 names. – ISSN 2079-0821.
4. American society for testing materials: Diffraction Data Cards and Alphabetical and Grouped Numeral Index for X – Ray Diffraction Data. - Philadelphia, 2023
5. Chemical technology of refractory non-metallic and silicate materials in examples and problems: teaching. manual : in 2 hours - Part 2: Physico-chemical systems, phase equilibria, thermodynamics, resource and energy saving in TNSM technology / O.Yu Fedorenko, Y.M. Pitak, M.I. Ryshchenko [and others]; under the editorship E. Ryshchenko. - Kh.: "Textbook of NTU "KhPI"" , 2015.

The article presents the results of research into the chemical stability of radio-transparent ceramic material for technical purposes, used in aerospace and military equipment, to improve their operational characteristics. The field of their use obliges to comply with strict requirements regarding chemical and technical properties, because the parts of an airplane, rocket, space shuttle are subjected to high loads during flight, while the speed of radio signal transmission often becomes decisive, both for safety and defense. Theoretical calculations were carried out based on the principle of studying the change in the Gibbs free energy of the chemical reaction between the material and reagents from the environment of its operation at temperatures from -60 to 1500°C . Nitric, hydrochloric and sulfuric acids, hydroxide and sodium carbonate were selected as reagents that can react with the celsian and willemite crystalline phases of the radio-transparent structural material of the nose fairing. Studies have shown that celsian reacts with sodium carbonate, but is chemically resistant to the influence of other reagents, which is generally indicated as a positive result of the study. However, willemite

crystals react with all investigated aggressive reagents, which, with a significant amount of them in the material, can reduce the service life of the part. In this regard, it makes sense for further research either to minimize the amount of the willemite crystalline phase in the material by changing their mass ratio, or to add an additive to the charge mass to improve chemical resistance. Since it is important for the research to create a homogeneous mass for the production of the nose fairing, which significantly optimizes the manufacturing process, instead of making a composite material.

In my opinion, research within the framework of the four-component oxide system $\text{BaO} - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ in this field is an interesting opportunity for technical materials science, which has significantly improved technologies in the field of aerospace and military equipment, according to the already available number of studies.

Key words: *celsian, willemite, chemical resistance, radio-transparent ceramics, Gibbs energy, ceramic casing.*

Білогубкіна К.В. – аспірант кафедри технології кераміки, вогнетривів, скла та емалей Національного технічного університету «Харківський політехнічний інститут»