

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ И ПАРОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ПО РЕЗУЛЬТАТАМ МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Шорников С.И.

*Центр изотопных исследований Всероссийского геологического института
им. А.П. Карпинского (ВСЕГЕИ), г. Санкт-Петербург
s_shornikov@hotmail.com*

Ключевые слова: *система $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, термодинамические свойства расплавов и паров, масс-спектрометрический эффузионный метод Кнудсена*

Оксидная система $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (CMAS) – является одной из главнейших для физической химии силикатов, петрологии, космохимии и техники.

В этой системе установлено существование более 30 соединений, наиболее изученные из них перечислены в табл.1. Информация о процессах испарения и термодинамических свойствах оксидов при высоких температурах (более 1800 К) обширна [1] по сравнению со скудными и противоречивыми сведениями об оксидных соединениях и их расплавах.

В настоящей работе на основании данных различных авторов, а также собственных результатов, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена, рассматриваются закономерности процессов испарения расплавов в CMAS-системе при высоких температурах (1500-2500 К) в вакууме (10^{-11} атм), а также базирующиеся на этих закономерностях различные методические подходы к наиболее точному определению термодинамических свойств конденсированных и газовой фаз.

Как следует из таблицы, составы газовой фазы над оксидами и над многокомпонентными расплавами CMAS-системы практически идентичны, содержание в паре над расплавами молекул, образованных из оксидных соединений, незначительно. Таким образом, испарение многокомпонентных расплавов происходит преимущественно по реакциям, характерным для испарения оксидов.

Отметим, что в случае отсутствия областей твердых растворов испарение композиций, принадлежащих к субликвидусным областям CMAS-системы, происходит с низкими скоростями испарения без изменения состава конденсированной фазы [2, 7-9, 11, 13-15]. При испарении расплавов и композиций, принадлежащих областям твердых растворов, отчетливо наблюдается изменение состава конденсированной фазы при испарении в зависимости от последовательности летучести оксидов – SiO_2 , MgO , CaO , Al_2O_3 [2, 8-11, 15]. Скорость испарения и скорость изменения состава, очевидно, возрастают с ростом температуры.

Прямое наблюдение за изменением скорости испарения, характеризующееся изменением масс-спектра пара над расплавом ($I(i)^+$), позволяет установить границы фазовых областей ($x^*(j)$), требуемых для корректного применения масс-спектрометрических подходов для определения активности компонента ($a(i)$), основанных на уравнении Гиббса-Дюгема:

$$\ln a(i) = - \int_{x(j)=x^*(j)}^{x(j)} x(j) d \ln \frac{a(j)}{a(i)} = - \int_{x(j)=x^*(j)}^{x(j)} x(j) d \ln \frac{I(j)^+}{I(i)^+}$$

Как в случае записанного соотношения, так и в случае других, подобных, методических приемов становится возможным полностью исключить систематические погрешности при определении парциальных термодинамических свойств многокомпонентного расплава – химических потенциалов (активностей), энтальпий и энтропий оксидов [8, 10, 11, 14, 15].

Сочетание термодинамических данных о многокомпонентных расплавах с информацией, относящейся к субликвидусной области CMAS-системы, позволяет найти температурные зависимости энергий Гиббса образования компонентов газовой и конденсированных фаз. Эти зависимости могут быть применены в последующих расчетах термодинамических свойств многокомпонентных силикатных расплавов и моделирования фазовых равновесий в расплавах в рамках стандартных вычислительных процедур.

Таблица 1

Состав газовой фазы над соединениями системы $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

Система, ссылка	Соединения (T_{fus} , K)	T , K	Состав газовой фазы
CaO [1, 2]	C (3172)	1800-2050	Ca, CaO, O, O ₂
MgO [1, 2]	M (3099)	1800-2050	Mg, MgO, O, O ₂
Al ₂ O ₃ [1-3]	A (2327)	1800-2550	Al, AlO, AlO ₂ , Al ₂ , Al ₂ O, Al ₂ O ₂ , Al ₂ O ₃ , O, O ₂
SiO ₂ [4, 5]	S (1996)	1610-2100	SiO, SiO ₂ , Si ₂ O ₂ , O, O ₂
CaO-MgO [6]			Ca, CaO, Mg, MgO, O, O ₂
CaO-Al ₂ O ₃ [7]	CA (1877), CA ₂ (2035*), CA ₆ (2148*), C ₃ A (1808*), C ₅ A ₃ (1093*), C ₁₂ A ₇ (1733)	1800-2050	Ca, CaO, Al, AlO, Al ₂ O, Al ₂ O ₂ , O, O ₂ , CaAlO
CaO-SiO ₂ [8]	CS (1817), C ₂ S (2403), C ₃ S (2343*), C ₃ S ₂ (1737*)	1700-2500	Ca, CaO, SiO, SiO ₂ , O, O ₂ , CaSiO ₃
MgO-Al ₂ O ₃ [9]	MA (2408)	1850-2250	Mg, MgO, Al, AlO, Al ₂ O, O, O ₂ , MgAlO
MgO-SiO ₂ [10]	MS (1850*), M ₂ S (2163)	1873-1973	SiO, Mg
Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [3, 11]	AS (1307*), AS ₂ (758*), A ₃ S ₂ (2180)	1700-2550	Al, AlO, Al ₂ O, Al ₂ O ₂ , AlO ₂ , SiO, SiO ₂ , O, O ₂ , AlSiO
CaO-MgO-Al ₂ O ₃ [12]	C ₃ MA ₂ (1624*)	1960	Ca, Mg, Al, AlO
CaO-MgO-SiO ₂ [13]	CMS (1763*), CMS ₂ (1665), C ₂ MS ₂ (1727*), C ₃ MS ₂ (1848*)	1550-1900	Ca, Mg, SiO, SiO ₂
CaO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [14]	CAS (1673*), CAS ₂ (1823), C ₂ AS (1866), C ₃ AS ₃ (1333*)	1800-2050	Ca, CaO, Al, AlO, Al ₂ O, Al ₂ O ₂ , SiO, SiO ₂ , AlSiO, CaAlO, CaSiO ₃
MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [15]	MAS (1273*), M ₂ A ₂ S (1766*), M ₂ A ₂ S ₅ (1738*), M ₃ AS ₃ (1570*)	1600-2550	Mg, MgO, Al, AlO, Al ₂ O, SiO, SiO ₂ , AlSiO
CaO-MgO-Al ₂ O ₃ -SiO ₂ [2]		1650-2000	Ca, CaO, Mg, MgO, Al, AlO, Al ₂ O, Al ₂ O ₂ , SiO, SiO ₂ , O, O ₂ , AlSiO, CaAlO

*) температура разложения

Литература

1. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Т. 1-4. 1978-1982.
2. Шорников С.И. Процессы испарения и термодинамические свойства системы $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ и материалов на ее основе / Автореф. дисс. ... к.х.н. СПб: ИХС РАН, 1993. 21 с.
3. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемякова Т.Ю. // ЖФХ. 2000. Т. 74. № 5. С. 775-782.
4. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. // ЖОХ. 1998. Т. 68. № 8. С. 1233-1240.
5. Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Шульц М.М. // ЖОХ. 2000. Т. 70. № 3. С. 386-398.
6. Hillert M., Wang X. // CALPHAD. 1989. V. 13. № 3. P. 267-271.
7. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 1. С. 23-32.
8. Shornikov S.I., Archakov I.Yu. // Glastechn. Ber. Glass. Sci. Technol. 2000. V. 73C2. P. 51-57.
9. Шорников С.И. // Вестник Отд. наук о Земле РАН. 2002. Т. 20. № 1 (http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-17).
10. Kambayashi S., Kato E. // J. Chem. Thermodyn. 1983. V. 15. № 6. P. 701-707.
11. Shornikov S.I. // Geochemistry Int. 2002. V. 40. Suppl. 1. P. S46-S60.
12. Allibert M., Chatillon C., Lourttau R. // Rev. Int. Haut. Temp. Refr. 1979. V. 16. № 1. P. 33-37.
13. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 2. С. 230-234.

14. *Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М.* // Техника и технология силикатов. 1996. Т. 3. № 1-2. С. 8-22.
15. *Shornikov S.I., Archakov I.Yu.* // High Temperature Corrosion and Materials Chemistry III. Ed. M. McNallan, E. Opila. Pennington: The Electrochem. Soc., 2001. V. 2001-12. P. 322-329

Вестник Отделения наук о Земле РАН - №1(21) 2003

Информационный бюллетень Ежегодного семинара по экспериментальной минералогии, петрологии и геохимии 2003 года (ЕСЭМПГ-2003)

URL: http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-10.pdf

Опубликовано 15 июля 2003 г.

© Отделение наук о Земле РАН, 1997 (год основания), 2003

При полном или частичном использовании материалов публикаций журнала, ссылка на "Вестник Отделения наук о Земле РАН" обязательна