

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА РАСПЛАВОВ СИСТЕМЫ $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ Шорников С.И.

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

Ключевые слова: система  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , термодинамические свойства расплавов, теория идеальных ассоциированных растворов

Термодинамические свойства системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  имеют значение при производстве цементов и керамики, а также в металлургии и материаловедении. Особый интерес вызывает высокоглиноземистая область этой системы при исследовании процессов селективного испарения и конденсации протопланетного вещества [1].

В настоящей работе в рамках теории идеальных ассоциированных растворов проведен расчет термодинамических свойств расплавов системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  в области температур 1800-2500 К. Используемая упрощенная решеточная модель учитывала межмолекулярные взаимодействия с помощью полуфеноменологических энергетических параметров, определенных на основе экспериментальных термодинамических данных [2, 3].

В отличие от расчетов, выполненных ранее в рамках подрешеточной и квазихимической моделей [4, 5], исходные термодинамические данные учитывали 12 конденсированных (8 твердых и 4 жидких) фаз и 12 компонентов газовой фазы, перечисленных в табл.1.

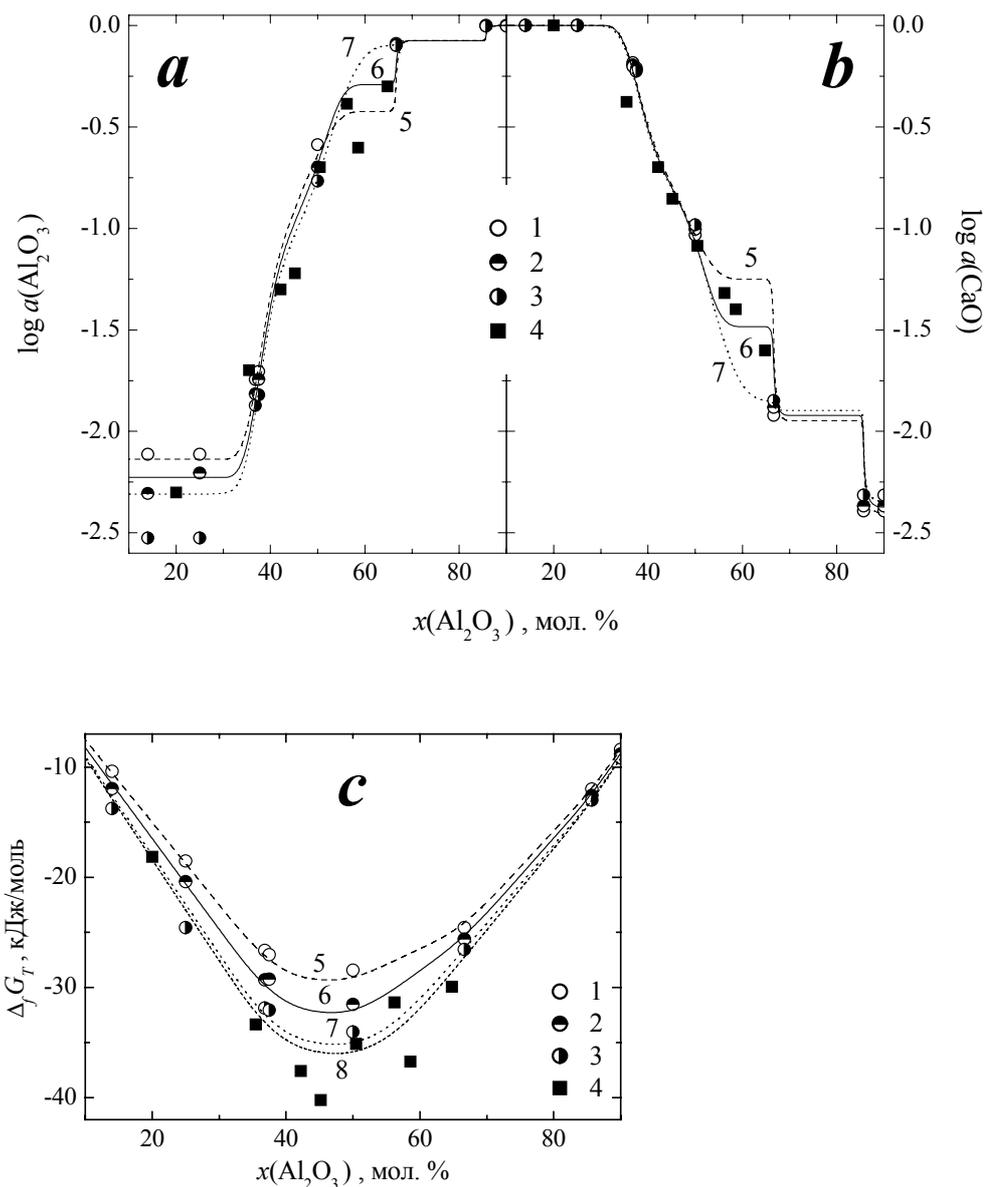
В этой же таблице приведены рассчитанные значения энергии Гиббса образования соединений и компонентов газовой фазы над системой  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , используемые для нахождения условий равновесия в системе при заданном составе и температуре. Требуемое решение уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено по широко применяемому в этом случае подходу [6] – методу минимизации энергии Гиббса.

Полученные результаты представлены на рис.1 в сопоставлении с экспериментальными данными, полученными масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в интервале температур 1800-2100 К [7, 8]. Как следует из рисунка, отклонение в рассчитанных значениях активностей оксидов не превышало 5 %, а в величинах энергий Гиббса образования расплавов системы  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  – 1 кДж/моль от экспериментальных определений, имеющих приблизительно такую же погрешность.

Таблица 1

Энергии Гиббса образования конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  при температуре 1933 К, рассчитанные в настоящей работе по экспериментальным данным [2, 3]

Конденсированные фазы				Газовая фаза	
Твердые фазы	$\Delta_f G_{1933}$ , кДж/моль	Жидкие фазы	$\Delta_f G_{1933}$ , кДж/моль	Компоненты газовой фазы	$\Delta_f G_{1933}$ , кДж/моль
$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1055.518	$\text{Al}_2\text{O}_3$	-1037.330	Al	92.545
CaO	-428.777	CaO	-416.203	AlO	-70.953
$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	-1545.027	$\text{CaAl}_2\text{O}_4$	-1546.931	AlO <sub>2</sub>	-99.424
$\text{CaAl}_4\text{O}_7$	-2616.481			Al <sub>2</sub>	199.593
$\text{CaAl}_{12}\text{O}_{19}$	-6849.686			Al <sub>2</sub> O	-279.329
$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$	-2417.464			Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-388.134
$\text{Ca}_5\text{Al}_6\text{O}_{14}$	-5527.788			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-410.309
$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	-13024.521	$\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$	-13088.549	Ca	-15.231
				CaO	-71.497
				O	126.135
				O <sub>2</sub>	0.000
				O <sub>3</sub>	269.935



**Рис.1** Активности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{CaO}$  (b) и энергия Гиббса образования расплавов системы  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (c) при температурах 1833 (1, 5), 1933 (2, 6), 2033 (3, 7) и 2060 К (4, 8), определенные масс-спектрометрическим методом (1-3 – в [7], 4 – в [8]) и рассчитанные в настоящей работе (5-8).

### Литература

1. Яковлев О.И., Диков Ю.П., Герасимов М.В. // Геохимия. 2000. № 10. С. 1027-1045.
2. Глушко В.П., Гурвич Л.В., Бергман Г.А., Вейц И.В., Медведев В.А., Хачкурузов Г.А., Юнгман В.С. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: Справочник / Под ред. В.П. Глушко. М.: Наука. Т. 1-4. 1978-1982.
3. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 1. С. 28-32.
4. Hallstedt B. // J. Amer. Ceram. Soc. 1990. V. 73. № 1. P. 15-23.
5. Eriksson G., Pelton A.D. // Metall. Trans. B. 1993. V. 24. № 4. P. 807-816.
6. Saxena S.K. // Adv. Phys. Geochem. 1982. V. 2. P. 225-241.
7. Шорников С.И., Столярова В.Л., Шульц М.М. // ЖФХ. 1997. Т. 71. № 1. С. 23-27.
8. Allibert M., Chatillon C., Jacob K.J., Lourtou R. // J. Amer. Ceram. Soc. 1981. V. 64. № 5. P. 307-314.

---

*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-11.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2003/informbul-1/magm-11.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