МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБЛАСТИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ МАГНЕЗИАЛЬНОЙ ШПИНЕЛИ

Шорников С.И.
Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского, г. С-Петербург
s_shornikov@hotmail.com
Факс/тел.: (812) 328-91-55

Вестник Отделения наук о Земле РАН, № 1(20)′2002
URL: *http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-17*

Термодинамические свойства магнезиальной шпинели $MgAl_2O_4$, как составной части многокомпонентных систем, характеризующих условия протекания геологических процессов, имеют важное значение в геохимии и петрологии. Для решения различных технических задач особый интерес представляют химическая устойчивость и высокая температура плавления, а также целый ряд специфических физико-химических свойств шпинели [1].

В настоящей работе в рамках масс-спектрометрического эффузионного метода Кнудсена были изучены процессы испарения $MgAl_2O_4$ из молибденовых контейнеров и определены термодинамические свойства шпинели в области температур 1850-2250 K на серийном масс-спектрометре МИ-1201, оснащенном модифицированным ионным источником для проведения высокотемпературных исследований. Условия синтеза образцов, а также подробное описание экспериментальной установки приведено ранее [2].

Идентификация состава газовой фазы над исследуемыми образцами $MgAl_2O_4$ свидетельствовала о преимущественном протекании гетерогенных реакций, характерных для испарения индивидуальных оксидов

$$[MgO] = (Mg) + (O) \quad (1)$$

$$[Al_2O_3] = 2(Al) + 3(O) \quad (2)$$

(квадратными скобками обозначена конденсированная фаза, круглыми – газовая).

В процессе испарения $MgAl_2O_4$ вследствие большей скорости реакции (1) наблюдалось изменение состава конденсированной фазы до концентраций, соответствующих границе области твердых растворов $MgAl_2O_4$ (один из типичных примеров приведен на рис. 1). Испарение пограничной композиции происходило без изменения состава, что позволяло, выбирая температурный режим проведения опытов, определить положение области твердых растворов $MgAl_2O_4$ в системе $MgAl_2O_4$-Al_2O_3. Наибольшее содержание Al_2O_3 в твердом растворе шпинели было равно 83.02±0.18 мол. % Al_2O_3 при температуре 2179±10 K, что в большей степени соответствует данным Бережного [1], чем результатам расчетов, выполненных Халлстедтом [3] (рис. 1).

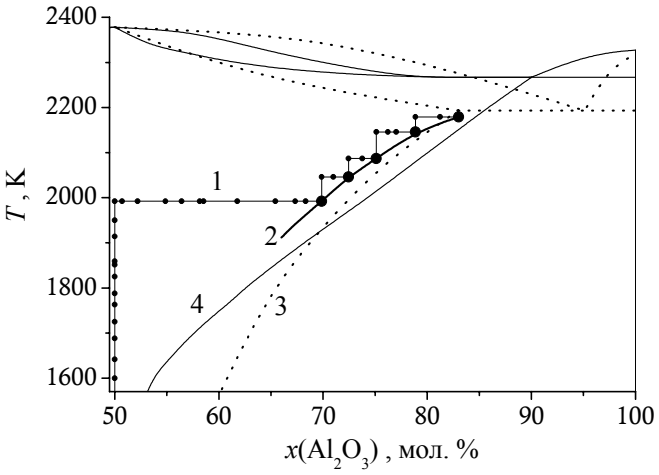

Рис.1. Изменение состава конденсированной фазы $MgAl_2O_4$ при испарении (1) и границы области твердых растворов алюмината магния, определенные: 2 – в настоящей работе, 3 и 4 – согласно данным [1] и [3], соответственно.

Используя найденные по уравнению Герца-Кнудсена величины парциальных давлений компонентов газовой фазы над $MgAl_2O_4$, участвующих в равновесиях (1) и (2), были рассчитаны значения активностей MgO и Al_2O_3, а также энергия Гиббса образования шпинели $\Delta_f G_T(MgAl_2O_4)$. Величины энтальпии и энтропии образования $MgAl_2O_4$, равные –13.3±1.2 кДж/моль и 4.4±1.0 Дж/(моль· K), соответственно, были найдены из температурной зависимости $\Delta_f G_T(MgAl_2O_4)$ в интервале температур 1851-2089 K (при расчете на 1 моль соединения системы). Корректно определить термодинамические свойства стехиометрической шпинели при более высоких температурах не удавалось вследствие упоминаемого изменения состава конденсированной фазы при испарении.

Определенные в настоящей работе термодинамические свойства $MgAl_2O_4$ (рис. 2) соответствуют данным [3, 4] и рекомендациям обзора [5] (рис. 2), свидетельствуя о небольших отклонениях от идеальности в отличие от результатов работ [6, 7], не обнаруживающих таковых. Отмеченные расхождения, вероятно, обусловлены грубостью аппроксимаций [6, 7], базирующихся на методе Шухманна. Величины $\Delta_f G_T(MgAl_2O_4)$, полученные Гретеймом с сотрудниками [8] при исследовании гетерогенного равновесия

$$4[MgO] + 2[Al] = [MgAl_2O_4] + 3(Mg), \qquad (3)$$

имеют значительные погрешности вследствие использования в расчетах дополнительных термодинамических данных и зачастую не рекомендуются к рассмотрению.

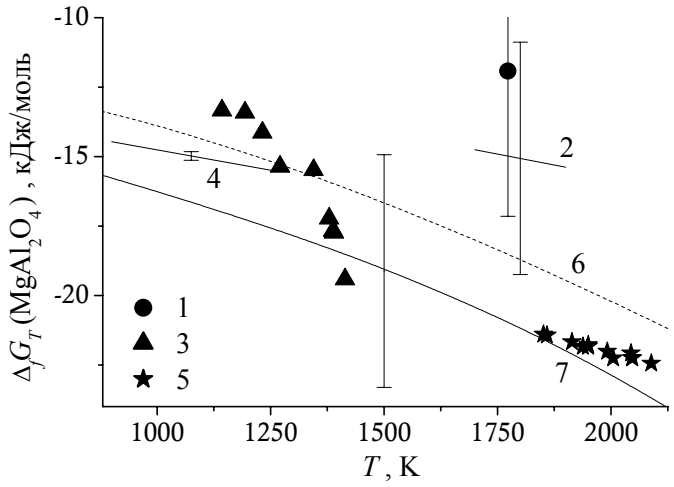

Рис. 2. Энергия Гиббса образования алюмината магния, определенная: 1-3 – при исследованиях гетерогенных равновесий [6-8], 4 – методом ЭДС [4], 5 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в настоящей работе, 6 – согласно расчетам по решеточной модели [3] и 7 – рекомендованные значения [5].

Литература

1. *Бережной А.С.* Многокомпонентные системы окислов // Киев: Наукова думка, 1970. 544 с.
2. *Шорников С.И., Арчаков И.Ю., Чемекова Т.Ю.* // ЖФХ. 2000. Т.74. № 5. С.775-782.
3. *Hallstedt B.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1992. V.75. № 6. P.1497-1507.
4. *Jacob K.T., Jayadevan K.P., Waseda Y.* // J. Amer. Ceram. Soc. 1998. V.81. № 1. P.209-212.
5. *Chase, M.W.* NIST-JANAF Themochemical Tables // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1998. Monogr. 9. P.1-1951.
6. *Kalyanram M.R., Bell H.B.* // Trans. Brit. Ceram. Soc. 1961. V.60. № 2. P.135-145.
7. *Rein R.H., Chipman J.* // Trans. Met. Soc. AIME. 1965. V.233. № 2. P.415-425.
8. *Grjotheim K., Herstad O., Toguri J.M.* // Can. J. Chem. 1961. V.39. № 3. P.443-450.