

**Термодинамические свойства расплавов системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

С. И. Шорников

Институт геохимии и аналитической химии РАН им. В.И.Вернадского, Москва  
[sergey.shornikov@gmail.com](mailto:sergey.shornikov@gmail.com)

*Ключевые слова:* система CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, термодинамика расплавов, теория идеальных ассоциированных растворов.

**Ссылка:** Шорников, С. И. (2011), Термодинамические свойства расплавов системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Вестник ОНЗ РАН*, 3, NZ6100, doi:10.2205/2011NZ000230.

Термодинамические свойства расплавов и соединений системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> являющейся составной частью системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–FeO–SiO<sub>2</sub>, важны для понимания и моделирования геохимических и космохимических явлений, связанных с формированием вещества Земли и вселенной. Информация о структуре и свойствах соединений, а также фазовых соотношений в рассматриваемой системе скудна [Hallstedt, 1992; Hallstedt, 1995].

В настоящей работе в рамках теории идеальных ассоциированных растворов проведен расчет термодинамических свойств расплавов системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области температур 1800–2200 К. Используемая упрощенная решеточная модель, как и ранее для случая систем CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> [Шорников, 2007] и MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> [Шорников, 2008], учитывала межмолекулярные взаимодействия с помощью полуфеноменологических энергетических параметров, рассчитанных из экспериментальных [Allibert et al., 1979; Шорников и др., 1997] и теоретических [Глушко и др., 1978–1982] данных. Исходные термодинамические данные учитывали 18 конденсированных фаз (11 твердых и 7 жидких) и 14 компонентов газовой фазы, перечисленных в табл. 1. Область твердых растворов шпинели учитывалась согласно экспериментальных данных, полученных масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена в работе [Шорников, 2002].

**Таблица 1.** Энергии Гиббса образования (из элементов) конденсированных фаз и компонентов газовой фазы над системой CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1960 К, рассчитанные в настоящей работе по данным [Глушко и др., 1978–1982; Allibert et al., 1979; Шорников и др., 1997]

Конденсированные фазы				Газовая фаза	
Твердые фазы	$\Delta_f G^\circ_{1960}$ , кДж/моль	Жидкие фазы	$\Delta_f G^\circ_{1960}$ , кДж/моль	Компоненты газовой фазы	$\Delta_f G^\circ_{1960}$ , кДж/моль
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1046.788	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-1029.796	Al	89.605
CaO	-425.847	CaO	-413.472	AlO	-72.492
CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1533.967	CaAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1536.789	AlO <sub>2</sub>	-99.299
CaAl <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	-2596.897			Al <sub>2</sub>	196.232
CaAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub>	-6795.323			Al <sub>2</sub> O	-280.491
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	-2400.664			Al <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	-387.192
Ca <sub>5</sub> Al <sub>6</sub> O <sub>14</sub>	-5489.050			Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-407.794
Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	-12932.929	Ca <sub>12</sub> Al <sub>14</sub> O <sub>33</sub>	-13005.601	Ca	-17.589
Ca <sub>3</sub> MgAl <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	-3885.890	Ca <sub>3</sub> MgAl <sub>4</sub> O <sub>10</sub>	-3885.257	CaO	-72.634
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1471.685	MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-1434.364	Mg	-53.734
MgO	-381.143	MgO	-359.587	MgO	-106.108
				O	124.333
				O <sub>2</sub>	0.000
				O <sub>3</sub>	271.522

В этой же таблице приведены рассчитанные значения энергии Гиббса образования (из элементов) соединений и компонентов газовой фазы над системой CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Они использовались для нахождения условий равновесия в системе при заданном составе и

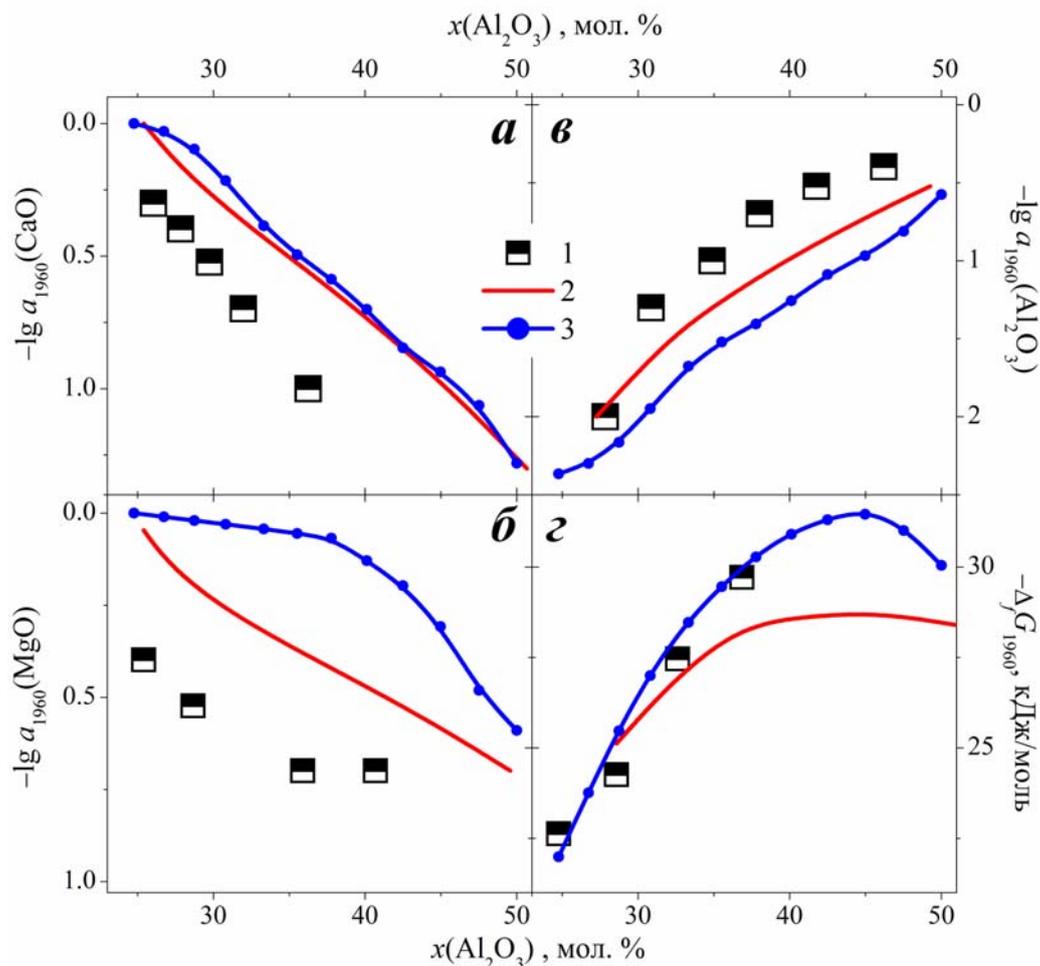
температуре. Решение уравнения для общей энергии Гиббса исследуемой системы было найдено методом минимизации энергии Гиббса (GEMM).

Активности оксидов  $a(i)$  и энергии Гиббса образования (из оксидов) расплавов системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta_f G_T$ ) были рассчитаны для составов, содержащих постоянную весовую концентрацию оксида магния, равную 7.16 % (табл. 2).

**Таблица 2.** Исследуемые составы системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

№ пп	Концентрация, вес. %			Концентрация, мол. %		
	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	52.84	7.16	40.00	59.48	15.76	24.76
2	50.24	7.16	42.60	57.31	15.97	26.73
3	47.64	7.16	45.20	55.07	16.19	28.74
4	45.04	7.16	47.80	52.78	16.41	30.81
5	41.98	7.16	50.86	50.00	16.68	33.32
6	39.38	7.16	53.46	47.57	16.91	35.52
7	36.78	7.16	56.06	45.07	17.15	37.78
8	34.18	7.16	58.66	42.49	17.40	40.11
9	31.58	7.16	61.26	39.84	17.66	42.50
10	28.98	7.16	63.86	37.10	17.93	44.97
11	26.38	7.16	66.46	34.29	18.20	47.51
12	23.91	7.16	68.93	31.53	18.46	50.00

Полученные результаты изображены на рис. 1 в сопоставлении с экспериментальными [Allibert et al., 1979] и теоретическими [Hallstedt, 1992] данными.



**Рис. 1.** Активности оксидов (a-в) и энергия Гиббса образования (из оксидов) (г) расплавов системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 1960 К, полученные: 1 – масс-спектрометрическим эффузионным методом Кнудсена [Allibert et al., 1979], 2 – расчетом по подрешеточной модели [Hallstedt, 1992] и 3 – расчетом, выполненным в настоящей работе.

Как следует из рисунка, найденные в настоящей работе активности оксидов и энергия Гиббса образования (из оксидов) расплавов системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> удовлетворительно соответствуют как экспериментальным, так и теоретическим данным, полученным в других работах (рис. 1а, в и з). Наблюдаемые отклонения рассчитанных значений активностей  $a(\text{MgO})$  от экспериментальных данных (рис. 1б) невелики – приблизительно в 2 раза. Минимальное значение энергии Гиббса образования (из оксидов) расплавов системы CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta_f G_{1960} = -31.5$  кДж/моль) соответствует составу, содержащему 45 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, близкому к линии ликвидуса. Это свидетельствует о неустойчивости тройного соединения Ca<sub>3</sub>MgAl<sub>4</sub>O<sub>10</sub>, содержащего 33.3 мол. % Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в расплаве (рис. 1з).

### Литература

Hallstedt, B. (1992), Thermodynamic assessment of the CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *TRITA-MAC-0400*, Roy. Inst. Techn., Stockholm, 27 pp.

Hallstedt, B. (1995), Thermodynamic assessment of the CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system, *J. Amer. Ceram. Soc.*, vol. 78, no. 1, pp. 193–198.

Шорников, С. И. (2007), Термодинамические свойства расплавов системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, Электрон. науч.–информ. журн. *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, Т. 25, № 1, [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2007/informbul-1\\_2007/term-48.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2007/informbul-1_2007/term-48.pdf).

Шорников, С. И. (2008), Термодинамические свойства расплавов системы MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub>, Электрон. науч.–информ. журн. *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, Т. 26, № 1, [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2008/informbul-1\\_2008/magm-42.pdf](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2008/informbul-1_2008/magm-42.pdf).

Allibert, M., C. Chatillon, R. Lourtau (1979), Mise au point d'une technique de mesure d'active par spectrometrie de masse, dans les melanges d'oxides liquides: application au systeme CaO–MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a 1960 K, *Rev. Int. Haut. Temp. Refr.*, vol. 16, no. 1, pp. 33–37.

Шорников, С. И., В. Л. Столярова, М. М. Шульц (1997), Масс-спектрометрическое исследование термодинамических свойств расплавов системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Журн. физ. химии*, Т. 71, № 1, сс. 23–27.

Глушко, В. П., Л. В. Гурвич, Г. А. Бергман, И. В. Вейц, В. А. Медведев, Г. А. Хачкурузов, В. С. Юнгман (1978–1982), *Термодинамические свойства индивидуальных веществ*, М.: Наука, Т. 1–4.

Шорников, С. И. (2002), Масс-спектрометрическое исследование области твердых растворов магнезиальной шпинели, Электрон. науч.–информ. журн. *Вестник Отделения наук о Земле РАН*, Т. 20, № 1, [http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h\\_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-17](http://www.scgis.ru/russian/cp1251/h_dgggms/1-2002/informbul-1.htm#term-17).