МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА
ХИМИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ

На правах рукописи

Архипин Анатолий Сергеевич

Структурные и физико-химические свойства некристаллических фаз, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:
д.х.н., доцент Успенская Ирина Александровна

Москва – 2025

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение.....5
2. Обзор литературы.....11
2.1. Система $CaO–Al_2O_3$ 13
2.1.1. Фазовая диаграмма системы $CaO–Al_2O_3$ 13
2.1.2. Структура и физико-химические свойства кристаллических алюминатов кальция…….....15
2.1.3. Структура и физико-химические свойства некристаллических фаз в системе $CaO–Al_2O_3$…….....18
2.2. Стекла в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$..... 24
2.3. Выводы из обзора литературы 26
3. Экспериментальная часть.....28
3.1. Используемые реактивы 28
3.2. Составы исследуемых стекол..... 28
3.3. Синтез стекол..... 30
3.4. Структурные свойства 33
3.4.1. Al K-edge XANES-спектроскопия.....33
3.4.2. Ca K-edge XANES-спектроскопия 33
3.4.3. Ti K-edge XANES-спектроскопия 34
3.5. Термодинамические свойства 34
3.5.1. Определение изобарной теплоемкости.....34
3.5.1.1. Адиабатическая калориметрия 34
3.5.1.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия..... 36
3.5.2. Определение энтальпии образования из оксидов.....36
3.5.2.1. Калориметрия сброса и растворения 37
3.5.2.2. Калориметрия сброса..... 38
3.5.3. Определение плотности 39
3.6. Реологические свойства..... 39
3.6.1. Определение температуры стеклования.....39
3.6.2. Определение вязкости стекол.....39
3.7. Результаты экспериментального исследования модельного образца Ca40.10..... 40
4. Расчетная часть.....46
4.1. Расчет потенциалов взаимодействия для MgO..... 48
4.1.1. Методика определения потенциалов взаимодействия Mg–Mg и Mg–O 48

4.1.1.1. *Ab initio* молекулярная динамика 48
4.1.1.2. Классическая молекулярная динамика и оптимизация параметров 49
4.1.2. Валидация найденных параметров 52
4.2. Расчет структурных и физико-химических свойств стекол в исследуемых системах 57
5. Обсуждение результатов 59
5.1. Свойства аморфной фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (C12A7) 59
5.1.1. Структурные и реологические свойства. Плотность 59
5.1.2. Термодинамические свойства 61
5.1.2.1. Изобарная теплоемкость 61
5.1.2.2. Энтальпия образования из оксидов 67
5.1.3. Основные результаты исследования структурных и физико-химических свойств стекла C12A7 71
5.2. Свойства стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ (CAT) 71
5.2.1. Структурные свойства 72
5.2.1.1. Локальное окружение Al 72
5.2.1.2. Локальное окружение Ca 74
5.2.1.3. Локальное окружение Ti 77
5.2.2. Термодинамические свойства 79
5.2.2.1. Изобарная теплоемкость 79
5.2.2.2. Энтальпия образования из оксидов 81
5.2.2.3. Плотность и молярный объем 86
5.2.3. Реологические свойства 88
5.2.3.1. Температура стеклования 88
5.2.3.2. Вязкость стекол 89
5.2.4. Основные результаты изучения структурных и физико-химических свойств некристаллических фаз в системе CAT 91
5.3. Свойства стекол в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ (CMA) 92
5.3.1. Структурные свойства 92
5.3.1.1. Локальное окружение Al 92
5.3.1.2. Локальное окружение Ca 94
5.3.1.3. Локальное окружение Mg 95
5.3.2. Термодинамические свойства 95
5.3.2.1. Изобарная теплоемкость 95
5.3.2.2. Энтальпия образования из оксидов 97

5.3.2.3. Плотность и молярный объем 100
5.3.3. Реологические свойства 101
5.3.3.1. Температура стеклования 101
5.3.4. Основные результаты изучения структурных и физико-химических свойств некристаллических фаз в системе СМА 101
6. Основные результаты и выводы 104
7. Список литературы 106
8. Приложения 116
Приложение А. Первичные данные адиабатической калориметрии 117
Приложение Б. Первичные данные калориметрии сброса и растворения 123
Приложение В. Демонстрация оптимизированных параметров потенциала Борна-Майера-Хаггинса для MgO 127
Приложение Г. Результаты расчета структурных свойств стекол в исследуемых системах с помощью метода классической молекулярной динамики 130
Приложение Д. Результаты определения теплоемкости исследуемых стекол методом ДСК 133

1. Введение

Одной из **актуальных задач** настоящего времени является создание новых функциональных материалов и оптимизация методов их получения. Среди имеющегося многообразия особое место занимают аморфные материалы, в том числе, различные стекла. Спектр их применения чрезвычайно широк: это бытовые стекла и стекла специального назначения, отделочные и теплоизолирующие материалы, связующие при захоронении радиоактивных отходов, композиты на основе стекол. Аморфное состояние вещества интересует специалистов наук о Земле и планетологии для решения задач геобаротермометрии, металлургов, материаловедов, причем не только в практическом аспекте. Особые свойства аморфных материалов, обусловленные их структурой, представляют интерес и для фундаментальной науки, например, до настоящего времени в научной литературе дискутируется вопрос о возможности применения аппарата химической термодинамики к описанию таких объектов. Этот вопрос очень важен для решения задач материаловедения, так как термодинамические данные позволяют оценить реакционную способность стекол по отношению к окружению и их относительную стабильность по отношению к кристаллическим аналогам. Для объяснения особых свойств стекол и прогноза их поведения в условиях эксплуатации важно установить связь между структурными свойствами (расположением атомов / ближним порядком), термодинамическими свойствами (конфигурационной энтропией, стандартной энтальпией образования, теплоемкостью, плотностью), а также связать их с реологическими свойствами (температурой стеклования, вязкостью). Несмотря на наличие многотомных специализированных изданий и баз данных, надежные физико-химические свойства получены далеко не для всех многокомпонентных аморфных оксидов, даже для таких востребованных, как алюминаты и силикаты кальция с добавками различных оксидов.

Объектами исследования данной работы выбраны стекла в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$. Современный подход к построению физико-химических (в частности, термодинамических) моделей реальных систем основан на принципе последовательного возрастания размерности задачи. Это позволяет строить адекватные модели многокомпонентных систем с хорошей прогнозирующей способностью на основе параметров систем меньшей размерности.

В системе $CaO–Al_2O_3$ «отправной точкой» настоящего исследования выбрано стекло состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (C12A7), поскольку оно хорошо охарактеризовано с точки зрения структуры и реологических свойств, однако, для него не определены термодинамические свойства. Система $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ исследована в настоящей работе как при $CaO/Al_2O_3 = \text{const}$ и различном

количестве TiO_2, так и при различном соотношении CaO/Al_2O_3. В системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ изучено влияние замещения CaO на MgO на различные структурные и физико-химические свойства стекла исходного состава C12A7.

Цель данной работы – определение структурных и физико-химических свойств некристаллических фаз в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$, построение их физико-химических моделей, выявление закономерностей изменения свойств стекол при варьировании их химического состава.

Для достижения этой цели поставлены следующие **задачи**:

- провести сбор и анализ литературных данных, посвященных экспериментальному и расчетно-теоретическому исследованию различных свойств некристаллических фаз в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$;
- синтезировать стекла выбранного состава в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$;
- экспериментально определить недостающие термодинамические, структурные и реологические свойства фаз изучаемых систем;
- протестировать различные физико-химические модели на основе полученных экспериментальных, а также доступных литературных данных;
- с помощью классической молекулярной динамики провести расчеты свойств исследуемых стекол и расплавов, оценить их адекватность, сравнив с полученными экспериментальными данными.

Методы исследования, использованные в работе:

- дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК);
- адиабатическая калориметрия;
- калориметрия сброса (drop);
- калориметрия сброса и растворения;
- рентгеновская спектроскопии поглощения около пороговой структуры (XANES-спектроскопия);
- рентгенофазовый анализ (РФА);
- рентгенофлуоресцентный анализ (РФлА);
- масс-спектрометрия с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС);
- высокотемпературная вискозиметрия;
- измерение плотности методом Архимеда;
- классическая молекулярная динамика.

Научная новизна данной работы определяется тем, что в ней впервые:

– на основе экспериментальных исследований получен набор термодинамических свойств стекол в изучаемых системах:

  • определены изобарные теплоемкости 9-и образцов стекол разного состава в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$ (для 3-х стекол данные получены методами адиабатической вакуумной калориметрии и ДСК в интервале 10–830 К, для остальных – методом ДСК в интервале 370–830 К);

  • определены энтальпии растворения стекол составов C12A7, C12A7+7T ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ + 7 масс.% TiO_2) и C8M4A7 ($Ca_8Mg_4Al_{14}O_{33}$) при 1073 К, рассчитаны энтальпии их образования из оксидов при T_{ref} = 298.15 К;

  • определены плотности стекол в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$ при 298.15 К;

– экспериментально изучены структурные свойства стекол (локальное окружение Ca, Al, Ti) в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$ при 298.15 К;

– измерены температуры стеклования исследуемых стекол в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$;

– экспериментально определены вязкости стекол около температуры стеклования в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$;

– методом классической молекулярной динамики проведены расчеты структурных и физико-химических свойств стекол в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$.

Теоретическая и практическая значимость работы. Результаты комплексных исследований структурных, термодинамических и реологических свойств стекол на основе оксидов кальция, магния, алюминия и титана составляют основу для построения единой физико-химической модели изученных объектов. Полученные результаты свидетельствует о том, что изученные стекла можно рассматривать как переохлажденную (метастабильную) жидкость, к которой применимы все термодинамические законы и соотношения. С учетом этого полученные в работе экспериментальные и расчетные данные могут быть использованы при моделировании термодинамических свойств фаз и фазовых равновесий с участием стекол и расплавов (в т.ч., в рамках методологии CALPHAD 3-го поколения). Использованная в работе методология исследования может быть успешно применена при изучении других оксидных систем в аморфном состоянии, например, для разработки новых, экологически безопасных цементов и металлургических шлаков. Полученные численные значения термодинамических функций представляют особую ценность для решения задач геобаротермометрии; они необходимы в

геологических и планетологических исследованиях для моделирования процессов, которые проходили при зарождении планет.

Работа выполнена частично в рамках Федеральной научно-технической программы развития синхротронных и нейтронных исследований, грант № 075-15-2021-1353 «Развитие синхротронных и нейтронных исследований и инфраструктуры для материалов энергетики нового поколения и безопасного захоронения радиоактивных отходов (Химический факультет МГУ)» и темы «Химическая термодинамика и теоретическое материаловедение» (номер госрегистрации 121031300039-1).

Положения, выносимые на защиту:

1) изменение состава стекол в результате допирования матрицы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ оксидом титана или замещения алюминия на титан приводит к одинаковым эффектам с точки зрения изменения термохимических свойств, температуры стеклования, вязкости и плотности стекол (отрицательные тепловые эффекты смешения, нечувствительность теплоемкости к изменению состава, увеличение плотности, уменьшение вязкости и температуры стеклования с ростом содержания TiO_2);
2) замена CaO на MgO в стекле состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$, как и уменьшение соотношения CaO/Al_2O_3 при постоянном количестве TiO_2 приводит к увеличению соотношения числа мостиковых атомов кислорода Q^4/Q^2 и уменьшению плотности; при этом в первом случае температура стеклования снижается, энтальпия образования увеличивается, а теплоемкость практически не изменяется, в то время как во втором случае увеличиваются температура стеклования, вязкость и теплоемкость;
3) с помощью метода классической молекулярной динамики с потенциалом Борна-Майера-Хаггинса можно воспроизвести общие закономерности изменения структурных и физико-химических свойств стекол в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$, при этом количественно удается описать только координационные числа Ca и Mg, а также теплоемкость стекол; расчеты дают завышенные значения плотности и энтальпии образования из оксидов, не очень хорошее описание координационного числа Al и плохое – локального окружения Ti.

Личный вклад автора заключается в анализе данных литературы по теме диссертации; постановке и проведении эксперимента по синтезу выбранных стекол, экспериментальному определению структурных (идентификация локального окружения атомов с помощью XANES-спектроскопии), термодинамических (измерение изобарной теплоемкости с помощью метода ДСК, определение энтальпии растворения методом калориметрии сброса и растворения, с последующим расчетом энтальпии образования из оксидов, измерение плотности методом

Архимеда) и реологических свойств (измерение низкотемпературной вязкости вблизи температуры стеклования, T_g, и регистрация T_g с помощью метода ДСК) стекол; проведение элементного анализа (ИСП-МС) для определения содержания Pt и Au в стеклах; непосредственном проведении термодинамических расчетов, а также выполнение расчетов методом классической молекулярной динамики; обсуждении результатов; подготовке публикаций, докладов и текста диссертации.

Часть работ проводилась при совместном участии автора диссертации и сотрудников МГУ имени М.В. Ломоносова, ННГУ им. Н.И. Лобачевского, University Grenoble Alpes. Рентгенофазовый анализ исследуемых стекол выполнен в аналитическом центре University Grenoble Alpes (подготовку образцов и интерпретацию результатов выполнял Архипин А.С.), измерения теплоемкости методом адиабатической вакуумной калориметрии проводила д.х.н. Смирнова Н.Н. (ННГУ им. Лобачевского) (обработку первичных данных и их интерпретацию проводил Архипин А.С.), измерения приращения энтальпии методом калориметрия сброса, а также РФлА выполнены Pisch A. (интерпретацию полученных результатов проводил Архипин А.С.), моделирование *ab initio* молекулярной динамики было проведено сотрудником лаборатории SIMaP (France) Jakse N., расчеты потенциалов взаимодействия Mg–Mg и Mg–O для метода классической молекулярной динамики выполнены совместно с Jakse N., который консультировал автора диссертации при выполнении расчетов.

Достоверность результатов обусловлена использованием сертифицированных методик измерений физико-химических свойств изучаемых образцов; воспроизводимостью характеристик на независимых сериях образцов; согласием величин, полученных разными методами, в пределах погрешностей их определения. Результаты настоящей работы согласуются с немногочисленными экспериментальными данными, полученными в других научных коллективах при изучении таких же систем. Достоверность полученных результатов дополнительно подтверждается публикациями в ведущих рецензируемых научных журналах по тематике диссертационной работы.

Апробация работы. Результаты работы были представлены в виде устных докладов на шести международных и российских конференциях: XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024) (Иваново, Россия, 2024), X Всероссийская конференция (с международным участием) «Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов» (Санкт-Петербург, Россия, 2023), XVIII Conference of the European Ceramic Society (XVIII ECerS) (Lyon, France, 2023), USTV-DGG Joint Meeting (Orléans, France, 2023), 26th International Congress on Glass (ICG-2022) (Berlin, Germany, 2022), XXIX Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов 2022» (Москва, Россия, 2022).

Публикации по теме диссертации:

Основное содержание данной работы изложено в 11-и публикациях. В их числе 7 тезисов докладов на российских и международных конференциях и 4 статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК, индексируемых базами данных Scopus и Web of Science и рекомендованных для защиты в диссертационном совете ИОНХ по специальности 1.4.4 – физическая химия.

Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, экспериментальной части, расчетной части, результатов работы, выводов, списка цитируемой литературы и приложений. Основной материал изложен на 115 страницах машинописного текста, содержит 46 рисунков и 22 таблицы. Список цитируемой литературы включает 144 наименований. Приложение включает 19 страниц с таблицами и рисунками.

2. Обзор литературы

Стекло – аморфный материал, получаемый закалкой из расплава. Оно сочетает в себе множество достоинств, таких как прозрачность, высокая твердость, низкая теплопроводность, химическая устойчивость. Благодаря этим свойствам стекло находит широкое применение при изготовлении посуды, оптических устройств, в архитектуре и цементной промышленности. Главным недостатком стекла является его хрупкость [1].

Существует несколько классов стекол: оксидные, металлические, фторидные. Основным компонентом большинства оксидных стекол выступает кремнезем (SiO_2). Стекла, не содержащие добавок других веществ, называют кварцевыми. Они отличаются высокой температурой плавления, устойчивостью к перепаду температур, а также наиболее широкой спектральной областью прозрачности по сравнению с другими стеклами. Последнее свойство обуславливает его применение при изготовлении оптического волокна, а высокая термическая устойчивость делает возможным создание галогенных и газоразрядных ламп, а также огнеупорных материалов на основе кварцевого стекла. Помимо SiO_2 в оксидных системах стеклообразующими оксидами часто выступают B_2O_3 и P_2O_5.

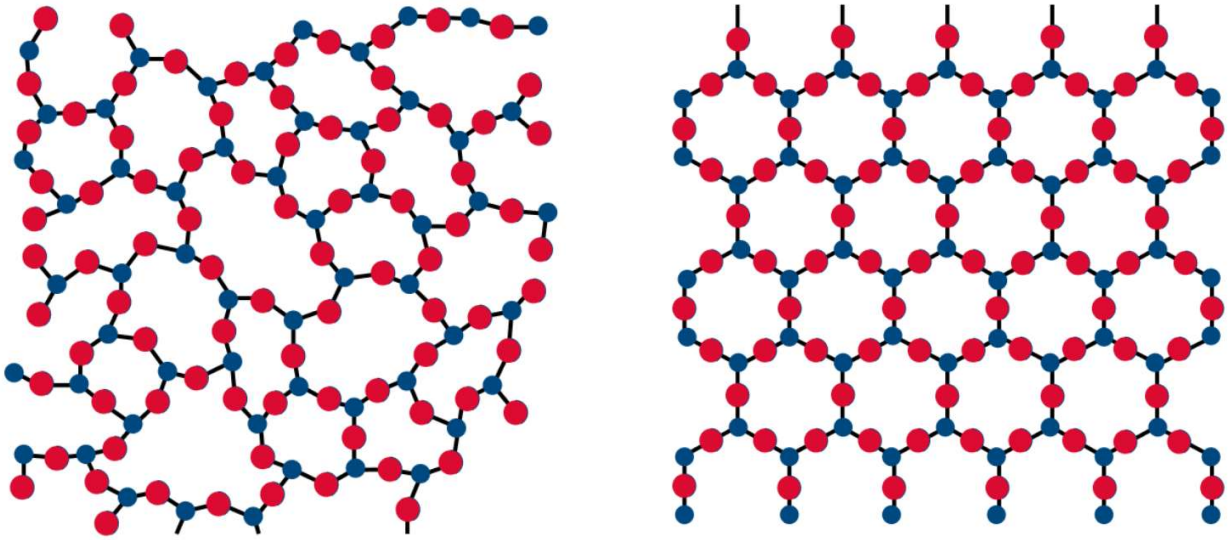
Известковые стекла помимо оксида кремния включают в себя оксиды натрия и кальция. Это позволяет облегчить процесс получения и обработки стекла, понизив температуру его плавления. Известковые стекла наиболее популярны в производстве – из них изготавливают окна, зеркала и стеклотару.

Свинцовые стекла, которые также называются хрусталем, состоят из оксидов свинца, натрия и кремния. Благодаря большому показателю преломления и дисперсии света хрусталь обладает высокими декоративными качествами, что обуславливает его применение при изготовлении столовой посуды и произведений искусства. Наличие свинца в составе также делает возможным создание стеклянных очков и окон, защищающих от радиации [2].

Боросиликатные стекла изготавливают добавлением к стеклам оксида бора. Такие стекла отличаются высокой устойчивостью к температурному воздействию. Поэтому они применяются при изготовлении термостойкой посуды (тарелок, кастрюль, чашек), а также при изготовлении химической посуды, например, термостойких колб.

Аморфным веществом называют твердое тело, атомная структура которого имеет ближний порядок и не имеет дальнего порядка. Это объединяет их с жидкостями, но отличает от кристаллов, которым присущ как ближний, так и дальний порядок. При этом аморфные тела могут сохранять свои форму и объем, как кристаллические тела. Но, как и жидкостям, для аморфных тел характерна изотропия. Поэтому аморфное состояние вещества рассматривают, как

промежуточное между жидким и кристаллическим. С одной стороны, аморфное тело можно восприниматься как поликристалл с размером зерен порядка нескольких атомов, из-за чего не будет наблюдаться дальнего порядка. А с другой – как жидкость с очень большой вязкостью, из-за чего подвижность атомов крайне мала, и система сохраняет свою форму. Примеры аморфного и кристаллического состояния вещества для сравнения представлены на Рисунке 2.1.



а) б)

Рисунок 2.1 – Структура а) аморфного вещества; б) кристаллического вещества

Аморфные вещества не имеют определенной точки плавления. При нагревании они постепенно размягчаются, их вязкость уменьшается, пока тело полностью не перейдет в жидкое состояние. Аморфные вещества во многих случаях можно рассматривать как метастабильные: энергетически эти состояния менее выгодны по сравнению с кристаллической фазой (устойчивое равновесие), однако свойства в течение времени наблюдения за системой остаются неизменными в пределах ошибки их определения. Со временем аморфные вещества должны переходить в кристаллические, скорость кристаллизации экспоненциально растет с увеличением температуры [3]. При обычных условиях большинство аморфных тел не обладают заметной скоростью кристаллизации – процесс может идти десятилетиями [4].

Выделяют три группы аморфных тел: стекла, полимеры и гели [5].

Стекла получают переохлаждением расплавов. При этом переход в аморфное состояние происходит при температуре стеклования, которая обычно составляет около 2/3 от температуры плавления. Из-за значительного увеличения вязкости при переохлаждении расположение атомов «замораживается», поэтому жидкость не кристаллизуется, а становится аморфной.

Полимеры состоят из длинных молекул, хаотично переплетенных между собой. Из-за этого формирование упорядоченной кристаллической решетки затруднено. Для полимеров

характерно пребывание в особом высокоэластичном состоянии. Молекулы полимеров могут сравнительно свободно скользить друг относительно друга, благодаря чему такие тела могут значительно растягиваться при небольших физических воздействиях.

Гели – это дисперсные системы, в которой твердая дисперсная фаза образует трехмерный каркас, а жидкая дисперсионная среда заполняет пустоты. Такое строение позволяет гелям сохранять форму, а также придает им упругость.

2.1. Система $CaO–Al_2O_3$

В настоящей работе изучались различные свойства стекол в оксидных системах, в которых отсутствуют классические стеклообразующие оксиды, такие как SiO_2, B_2O_3 и P_2O_5. Отправной точкой данного исследования является система $CaO–Al_2O_3$. В последующих параграфах будет подробно рассмотрено, что уже известно об этой системе в литературе как для кристаллических, так и для аморфных состояний.

2.1.1. Фазовая диаграмма системы $CaO–Al_2O_3$

Система $CaO–Al_2O_3$ имеет большое значение для решения задач геохимии и науки о материалах [6], а также при создании новых марок строительных материалов в цементной промышленности [7]. Она также интересна и с фундаментальной точки зрения, так как в отличие от большинства других стекол, стекла в этой системе построены на основе оксида алюминия без участия классических стеклообразующих оксидов. Ликвидус в данной системе находится при температурах выше 1600 К, поэтому исследование фазовых равновесий и определение свойств фаз – непростая задача. Тем не менее, имеется достаточное количество данных об этой бинарной системе.

Фазовая диаграмма бинарной системы $CaO–Al_2O_3$ впервые была экспериментально изучена в 1909 году Рэнкиным и соавтр. [8]. В дальнейшем различные авторы проводили ее уточнение [9–11]. Все исследователи сходятся во мнении, что в бинарной системе $CaO–Al_2O_3$ образуется как минимум 4 стабильных промежуточных соединения: C_3A, CA, CA_2, CA_6 (здесь и далее C обозначает CaO, A обозначает Al_2O_3). Полученная фазовая диаграмма представлена на Рисунке 2.2 [12].

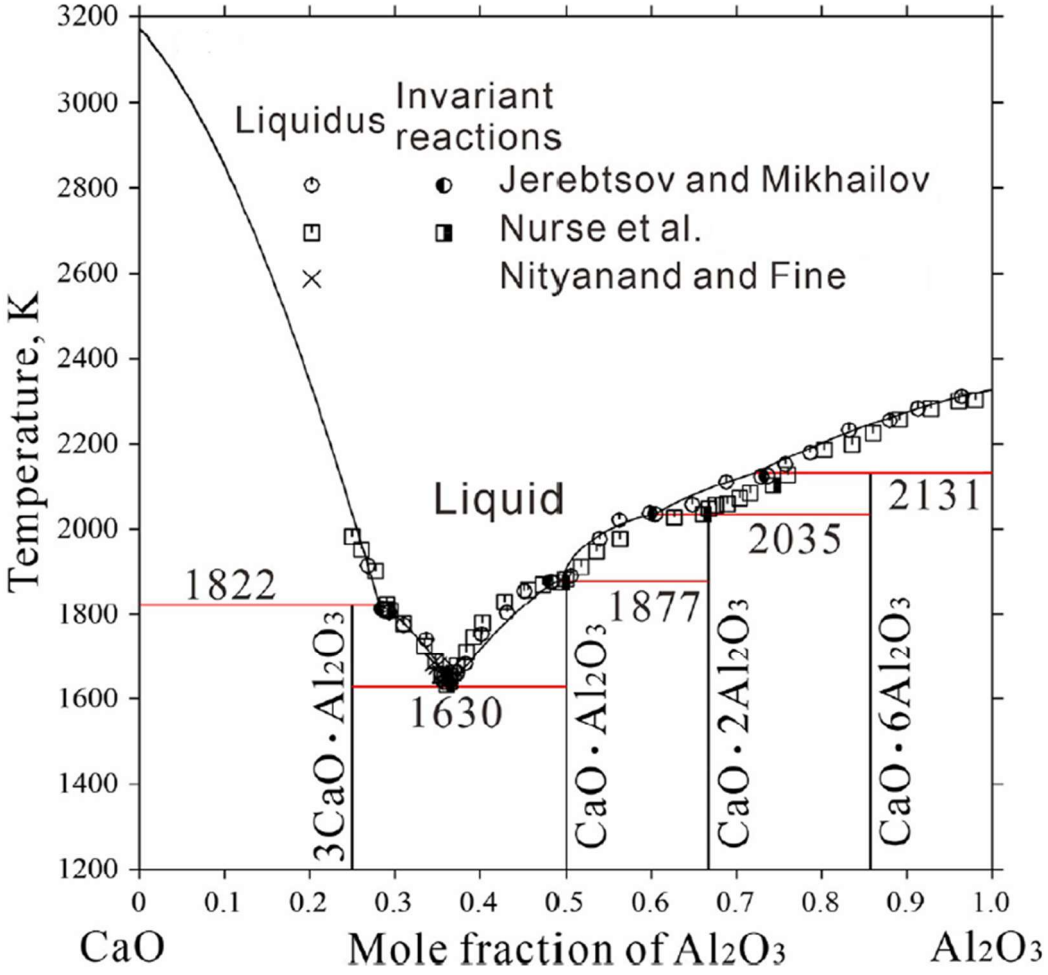


Рисунок 2.2 – Фазовая диаграмма бинарной системы $CaO–Al_2O_3$ [12]

Особое положение в данной системе занимает состав с соотношением компонентов 12:7 ($C_{12}A_7$). Кристаллический $C_{12}A_7$ называется майенитом, так как похожее по составу соединение, хлормайенит $C_{11}A_7CaCl_2$, было найдено в природе в виде минерала около города Майен (Германия) [13]. Однако, до сих пор существуют различные мнения о стабильности этой пятой промежуточной фазы – $12CaO·7Al_2O_3$ ($C_{12}A_7$) в системе $CaO–Al_2O_3$. Так, например, Нёрс с соавт. [10,14] было показано, что эта фаза нестабильна в безводной системе $CaO–Al_2O_3$, поэтому ее не изображают на фазовой диаграмме. Однако, при наличии в атмосфере менее 1% примесей воды по массе образовывается фаза $11CaO·7Al_2O_3·Ca(OH)_2$ с температурой плавления 1392 °C [10,14]. Равновесие адсорбции-десорбции воды достигается в диапазоне температур 1100–1250 °C. При нагревании системы выше 1250 °C и ниже температуры плавления с последующим быстрым охлаждением удается получить безводный $C_{12}A_7$ [15]. Несмотря на сложность получения соединения, имеется достаточное количество термодинамических данных о $C_{12}A_7$ и о связанных с ним трехфазных равновесиях, на основе которых была построена фазовая диаграмма с учетом этого вещества (ее фрагмент приведен на Рисунке 2.3).

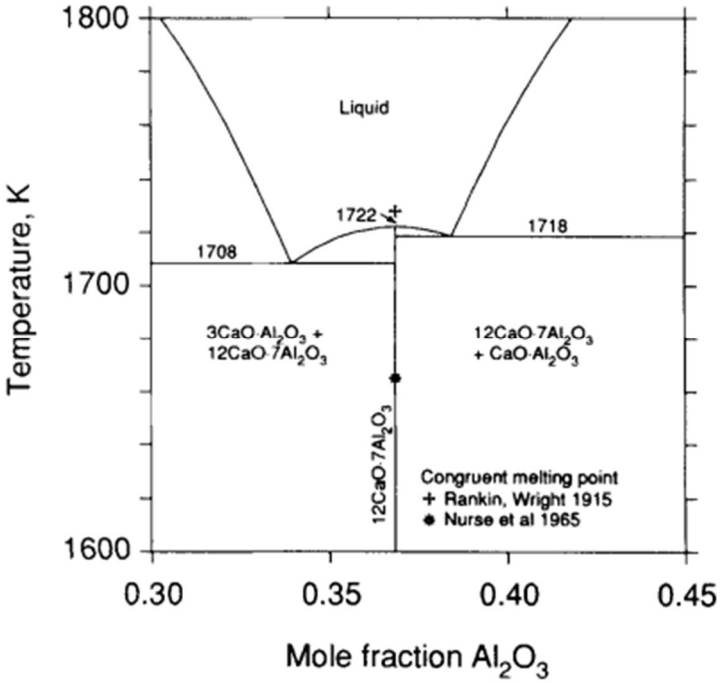


Рисунок 2.3 – Фрагмент фазовой диаграммы системы $CaO–Al_2O_3$ с учетом фазы $C_{12}A_7$ [16]

Помимо экспериментального исследования двухкомпонентной системы $CaO–Al_2O_3$, различные авторы проводили термодинамическое моделирования данной системы. Так, система $CaO–Al_2O_3$ была промоделирована Хальштейном с помощью двухрешеточной модели [16], Боллом с соавт. с помощью связанной модели раствора [17], Эрикссоном и Пелтоном с помощью модифицированной квазихимической модели [18], Мао с соавт. в своей работе использовали более точную двухрешеточную модель [19], Ли с соавт. моделировали жидкую фазу с помощью уравнения Редлиха–Кистера [20]. Стоит отметить, что самая последняя реоптимизация системы $CaO–Al_2O_3$ была проведена в 2024 году Таном с соавт. [12], где она рассматривалась как подсистема многокомпонентной системы $CaO–Al_2O_3–SiO_2$. В ней авторы также исходили из того, что в данной двухкомпонентной системе присутствует только 4 стабильных промежуточных соединения (без учета фазы $C_{12}A_7$).

2.1.2. Структура и физико-химические свойства кристаллических алюминатов кальция

В кристаллических фазах в данной бинарной системе $CaO–Al_2O_3$ наблюдается большое разнообразие в локальном окружении кальция и алюминия. При содержании Al_2O_3 от 50 до 80 моль.%, алюминий находится в кислородных тетраэдрах с 4-мя мостиковыми атомами O (обозначается как Q^4). Ниже 30% преобладают структуры Q^2, выше 80% алюминию свойственно октаэдрическое окружение. В диапазоне составов от 30 до 50% наблюдается увеличение степени

полимеризации от Q^2 до Q^4. Кальций может существовать в структурах с координационным числом 6, 7, 8 или 9, причем несколько типов окружений могут сочетаться в одной кристаллической фазе [21].

CA построен аналогично тридимиту (одна из полиморфных модификаций SiO_2), тетраэдры AlO_4 образуют шестичленные циклы, а ионы кальция занимают пустоты в полимерной структуре AlO_4 (Q^4), причем КЧ 2/3 атомов кальция равно 6, а 1/3 – 9 [22]. CA_2 построен аналогично полевым шпатам, тетраэдры алюминия также образуют структуры Q^4, а атомы кальция занимают пустоты, причем их КЧ составляет 7. Один из атомов кислорода образует «кислородный трикластер», связывая сразу три тетраэдра AlO_4 [23,24]. C_3A состоит из двух типов немного деформированных шестичленных колец AlO_4, чередующихся по циклу. В отличие от других соединений, в C_3A тетраэдры AlO_4 соединены всего двумя мостиковыми атомами (Q^2). Атомы кальция занимают пустоты между кольцами, причем 1/2 атомов имеет КЧ 6, 1/6 – 7, 1/6 – 8 и 1/6 – 9 [25]. Структура CA_6 состоит из гексагональных слоев, причем 3/5 атомов алюминия находится в кислородном октаэдре, 1/5 – в тетраэдре и 1/5 в тригональной бипирамиде. КЧ атомов кальция равно 12 [26]. Строение описанных соединений представлено на Рисунке 2.4.

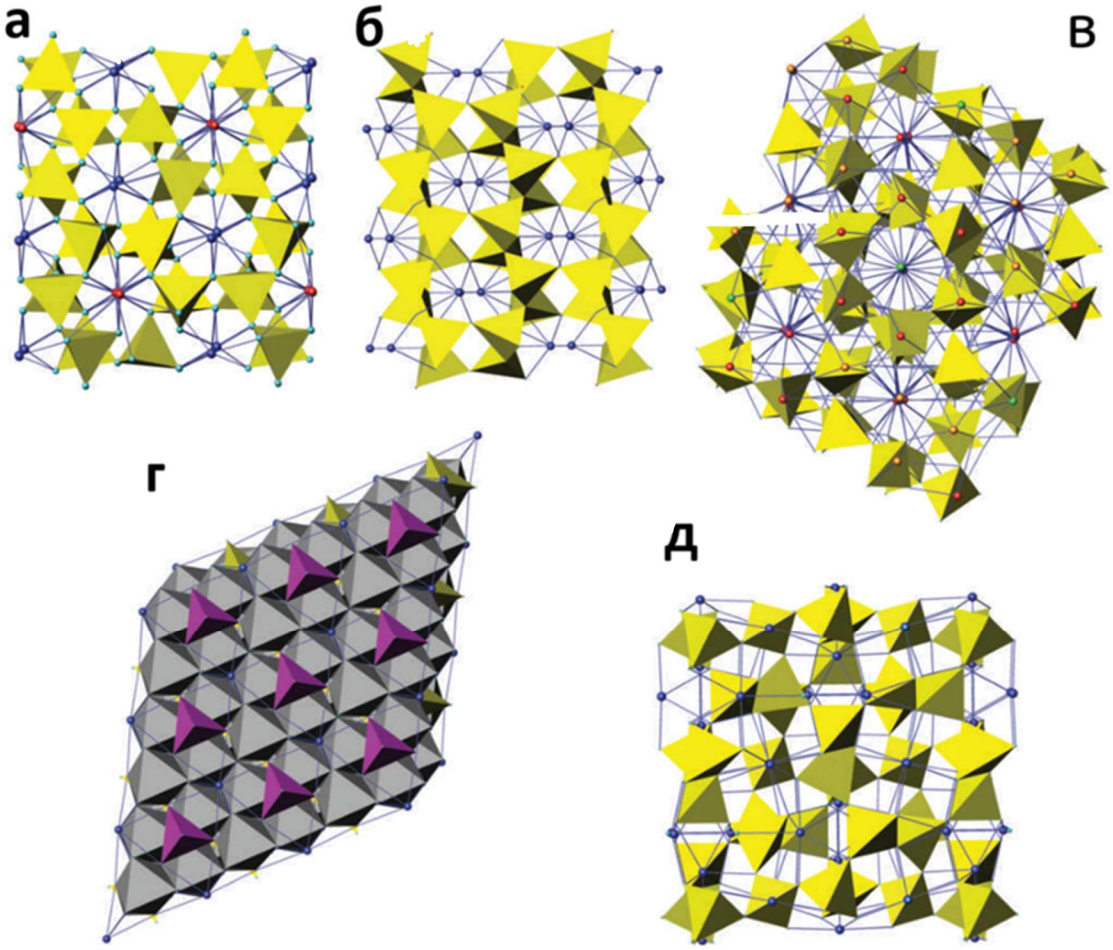


Рисунок 2.4 – Структуры кристаллических а) CA Ca: КЧ 6 – синий, КЧ 9 – красный б) CA_2 в) C_3A Ca: КЧ 6 – синий, КЧ 7 – оранжевый, КЧ 8 – красный, КЧ 9 – зеленый г) CA_6 Al: КЧ 4 – желтый, КЧ 5 – розовый, КЧ 6 – серый д) $C_{12}A_7$ [21]

Для каждого из этих соединений известна зависимость энергии Гиббса от температуры, а также стандартные энтальпия образования, энтропия и теплоемкость при 298.15 К. Для фазовой диаграммы известны координаты нонвариантных точек и температуры плавления, а также энтальпии плавления как самих соединений, так и эвтектик [16,27].

Поподробнее остановимся на структуре и физико-химических свойствах кристаллической фазы $12CaO{\cdot}7Al_2O_3$. Сложный оксид $C_{12}A_7$ имеет уникальную кристаллическую структуру [28], он состоит из ячеек, образованных тетраэдрами AlO_4 (4/7 в Q^3 и 3/7 в Q^4) и мостиковыми атомами Ca (КЧ равно 7). В свою очередь элементарная ячейка со стехиометрическим составом состоит из положительно заряженного каркаса решетки $[Ca_{24}Al_{28}O_{64}]^{4+}$, который содержит 12 ячеек субнанометрового размера с внутренними свободными полостями диаметром около 0.4 нм. Таким образом, каждая из этих ячеек имеет средний эффективный заряд +1/3 (заряд +4 на 12 ячеек) и соединена с соседней ячейкой общим кольцом из 6 атомов Ca–O–Al–O–Al–O. Чтобы компенсировать положительный заряд каркаса решетки, оставшиеся два иона O^{2-} (оксидные ионы вне каркаса) расположены в элементарной ячейке, распределившись случайным образом в 2-ух их этих 12-и ячеек. Эти атомы кислорода слабо связаны с основной структурой, поэтому называются «свободными». Таким образом, 1/6 ячеек заполнена атомами O, не вошедшими в структуру $Ca_{24}Al_{28}O_{64}^{4+}$, а оставшиеся 5/6 ячеек имеют пустую полость в своем составе (Рисунок 2.5).

Рисунок 2.5 – Каркас $C_{12}A_7$ и находящийся внутри анион [29]

Поскольку эти 2 атома кислорода слабо связаны с основной структурой, то $C_{12}A_7$ является кислородным ионным проводником. Также эти свободные атомы кислорода могут быть замещены на другие анионы, например, F^-, Cl^-, OH^-, H^-, O_2^-. Интересной особенностью является

то, что свободные атомы кислорода можно заменить даже e^- с образованием устойчивого на воздухе и к температурным воздействиям электрида [29]. Наличие клеток обуславливает ионную проводимость $C_{12}A_7$, способность к абсорбции и к каталитическому окислению летучих органических веществ [30].

Разные авторы проводили эксперименты по синтезу монокристаллического образца $C_{12}A_7$ с последующим изучением структурных свойств [31–33]. Также в литературе имеется широкий набор термодинамических исследований кристаллической фазы $C_{12}A_7$. Кинг [34] проводил адиабатические измерения по определению низкотемпературной изобарной теплоемкости в диапазоне 50–300 К. В дополнение к эти данным, Бонниксон [35] проводил измерения приращения энтальпии для кристаллического образца $C_{12}A_7$ в диапазоне 400–1670 К. Коулинг [36] с помощью энтальпии растворения определил энтальпию образования из оксидов для $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$. Позднее, Трофимлюк с соавт. [29] провела исследование по определению энтальпии образования из оксидов для целого ряда составов $Ca_{12}Al_{14}O_x$ (где x от 32 до 33.46).

Таким образом, можно сделать вывод, что кристаллические фазы в двухкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3$ хорошо изучены как с точки зрения структуры, так и термодинамических свойств.

2.1.3. Структура и физико-химические свойства некристаллических фаз в системе $CaO–Al_2O_3$

Система $CaO–Al_2O_3$ способна к стеклообразованию в широком диапазоне соотношений компонентов: от 25 до 82 мольных % Al_2O_3. В этот диапазон попадают составы соединений C3A, C12A7, CA и CA2. Причем для получения стекол в диапазоне от 25% до 50% Al_2O_3 (стекла на основе C3A, C12A7 и CA) достаточно значительно меньшей скорости охлаждения, чем для стекол выше 50% [37]. Получить стекла на основе CA6 не удается.

Стекла имеют множество сходств в строении с аналогичными кристаллическими соединениями. Каркас кальций-алюминатных стекол образуют тетраэдры AlO_4, а атомы кальция занимают пустоты. Алюминий в стеклах в диапазоне составов между $Ca_3Al_2O_6$ (C3A) и $CaAl_2O_4$ (CA) может находиться в различном окружении в зависимости от соотношения CaO/Al_2O_3. С помощью XANES-спектроскопии Al на K- и L-краях, а также ЯМР-спектроскопии ^{27}Al было определено структурное окружение Al в стеклах и расплавах в этой двойной системе [21,38]. Алюминий находится в четырекоординационном окружении с четырьмя мостиковыми атомами O (Q^4) при содержании Al_2O_3 50 мол.% (стекло состава CA). При содержании 25 мол.% Al_2O_3, Al также находится в четырехкоординационном окружении, но с двумя мостиковыми кислородами

(Q^2). В диапазоне между CA и C3A, Al находится в промежуточном окружении между Q^4 и Q^2. Также наблюдается увеличение вязкости при увеличении доли оксида алюминия и, как следствие, увеличение температуры стеклования. Однако, в работе [39] авторами было показано, что в стекле $CaAl_2O_4$ Al находится в четырехкоординационном окружении, но содержит также 3.5% $^{[5]}$Al. Предполагается, что он участвует в механизме вязкого течения стекол на основе алюминия [21]. Расплав состава CA демонстрирует, что основное окружение Al – четырехкоординационное, а содержание Al в пятикоординационном окружении увеличивается примерно до 40% вблизи 2000 К, что наблюдается с помощью XANES-спектроскопии Al на K-крае и с помощью дифракции нейтронов [40,41], вероятно, с некоторыми трехкластерными скоплениями кислорода. Кальций, который находится в стекле CA с КЧ около 7, увеличивает свою координацию при повышении температуры, что хорошо видно на предпике Ca на XANES спектрах стекла и расплава [41]. В стекле C3A часть Al находится в виде Q^2, и с повышением температуры XANES спектры Al на K-крае показывают очень небольшие изменения, что означает, что Al остается в окружении Q^2 с повышением температуры без образования $^{[5]}$Al. Катион кальция в стекле C3A находится только в октаэдрическом окружении, и вблизи 2000 К в XANES спектрах наблюдается небольшой предпик на K-крае Ca, что означает, что координация Ca увеличивается [41]. При доле алюминия выше 50% тетраэдры заменяются искаженными полиэдрами с большим координационным числом (5 и 6) [42].

Указанные выше границы диапазона стеклообразования при более медленном охлаждении могут быть объяснены исходя из строения стекол. Стекла образуются из каркаса на основе тетраэдров AlO_4 (аналогично тетраэдрам SiO_4 в стеклах на основе SiO_2), но в чистом Al_2O_3 недостаточно атомов кислорода для его создания. Нужно добавить, как минимум, 1 CaO на 1 Al_2O_3, чтобы достичь соотношения Al:O = 1:2, необходимого для образования непрерывной полностью полимеризованной структуры из AlO_4. При этом ионы кальция располагаются в пустотах, причем они имеют такой размер и заряд, что не оказывают существенного давления на каркас. При увеличении количества CaO степень полимеризации AlO_4 падает. В расплаве C3A уже находится значительное количество тетраэдров, не принадлежащих бесконечному кластеру (Рисунок 2.6), а при еще большем содержании CaO единый каркас разрушается и способность к стеклообразованию исчезает [43].

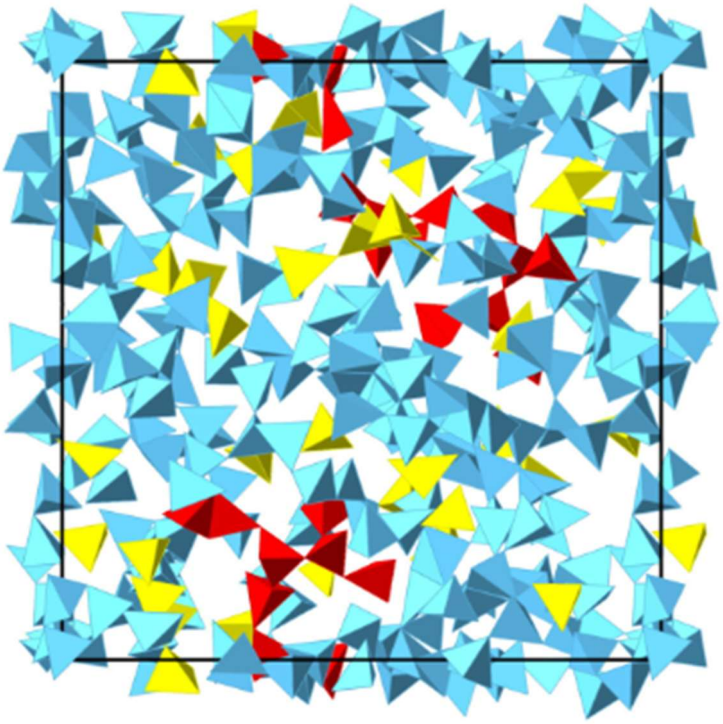


Рисунок 2.6 – Стеклообразующий каркас из AlO_4 для жидкого C3A. Синие тетраэдры принадлежат бесконечному кластеру, красные – кластерам из 11 и 12 тетраэдров. Желтые тетраэдры обозначают мономеры AlO_4 и димеры Al_2O_7 [43]

Существует два метода синтеза стекол в бинарной $CaO–Al_2O_3$ системе [44]. Первый – классический метод. Прекурсоры перемешивают в агатовой ступке со спиртом в течение 1 часа, а затем медленно нагревают до 1273 К для разложения карбоната кальция, который используется в качестве источника CaO, поскольку сам оксид кальция CaO не является весовой формой. Затем смесь нагревают выше температуры плавления (около 1900 К) и плавят в течение 4 ч при высокой температуре на воздухе в закрытых тиглях из Pt, чтобы избежать загрязнения. Образцы закаляются с высокой температуры до комнатной в течение нескольких секунд посредством погружения дна платинового тигля в холодную воду. Однако было обнаружено [44], что стекла составов $CaAl_2O_4$ и $Ca_3Al_2O_6$ невозможно получить стандартными методами закалки из расплава. В таком случае спеченные порошки составов $CaAl_2O_4$ и $Ca_3Al_2O_6$ сплавляют в аэродинамическом левитационном устройстве с использованием N_2 в качестве газа и CO_2-лазера в качестве источника нагрева [21]. Закалка происходит при выключении лазера. Такой метод позволяет получать более высокие скорости охлаждения, а соответственно и расширить диапазон синтезируемых стекол в данной бинарной системе $CaO–Al_2O_3$.

Помимо структурных данных, в литературе также были найдены некоторые термодинамические и реологические свойства стекол в системе $CaO–Al_2O_3$. Так, для стекла состава C3A с помощью термоимпульсной релаксационной калориметрии на установке PPMC (Physical Property Measurement System) для миллиграммового образца была измерена

низкотемпературная теплоемкость в диапазоне 2–300 К. Также в трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$, для которой бинарная система $CaO–Al_2O_3$ является подсистемой, разными авторами была измерена низкотемпературная теплоемкость стекол в широком диапазоне составов [45–50]. Подавляющее большинство результатов были получены с помощью низкотемпературной адиабатической калориметрии. Соответствующие составы приведены на Рисунке 2.7. Также на этом рисунке показан диапазон стеклования в трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$.

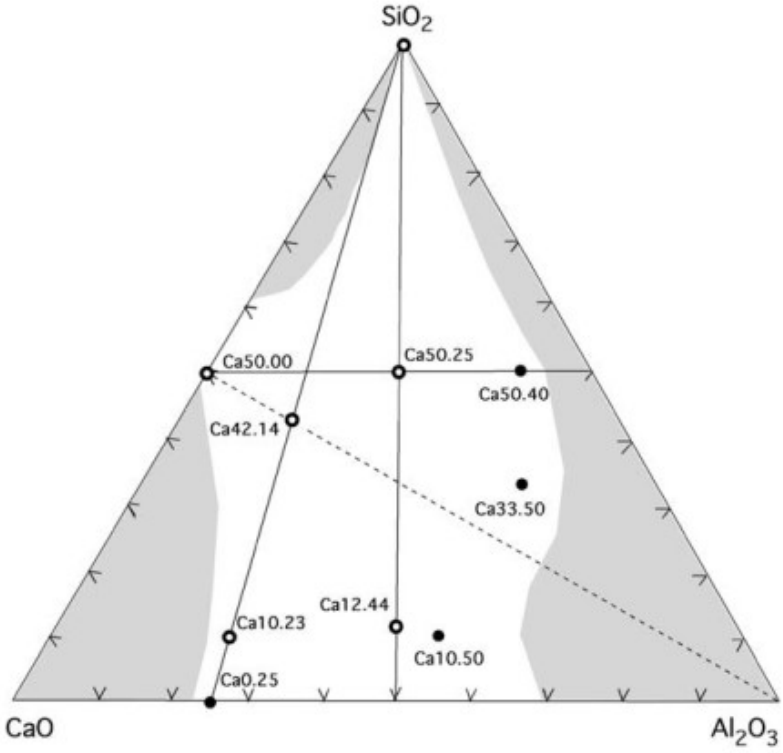


Рисунок 2.7 – Диапазон стеклообразования (белая область) и составы образцов стекол, для которых измерена низкотемпературная теплоемкость в трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ [45–50]

Используя полученные результаты, Рише с соавт. [47] предложили инкрементную схему оценки молярных теплоемкостей в трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$, исходя из вкладов CaO, SiO_2 и Al_2O_3, причем для последнего представлены различные инкременты, в зависимости от локального окружения алюминия (Al^{IV}, A^{V}, Al^{VI}). Следует отметить, что в этой трехкомпонентной системе при сравнении низкотемпературной теплоемкости для состава $CaAl_2Si_2O_8$, значение $C_p(T)$ для аморфной фазы в некотором диапазоне температур получилось меньше, чем для соответствующей кристаллической фазы (см. Рисунок 2.8). Такое поведение является нетипичным, однако нет строгих физических оснований полагать, что такого быть не может.

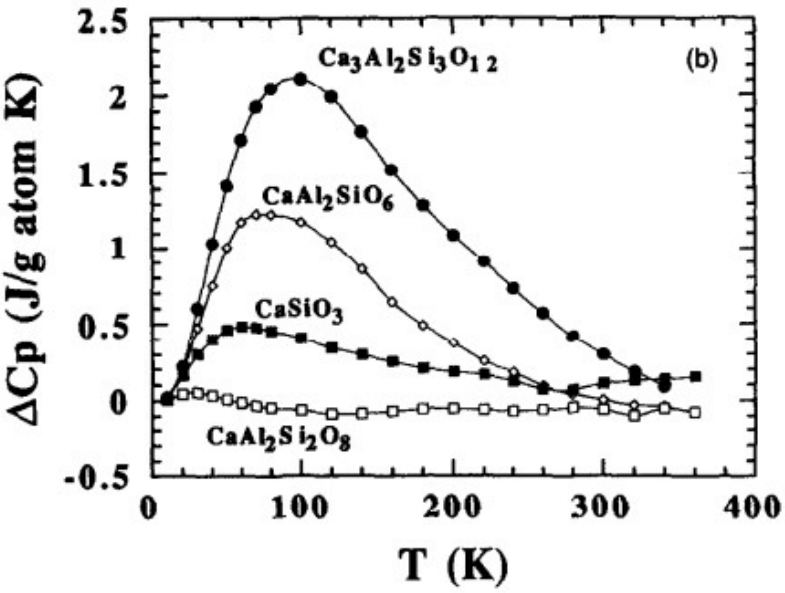


Рисунок 2.8 – Различия в теплоемкости между стеклом и кристаллической фазой аналогичного состава в системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ [49]

Возвращаясь к термодинамическим свойствам стекол в двухкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3$ следует отметить, что единственным опубликованным значением энтальпии образования стекол является оценка для аморфного $CaAl_2O_4$ (CA), приведенная Навроцки с соавт. [51] в их исследованиях термодинамических свойств образцов стекол, принадлежащих разрезу $x SiO_2$ – $(1-x)CaAl_2O_4$. Данная оценка была получена на основе экспериментального определения энтальпии растворения в свинцово-боратном расплаве при 985 К с помощью калориметрии сброса и растворения [51].

Также в бинарной системе $CaO–Al_2O_3$ известна плотность стекол в зависимости от состава [21,52,53]. Было показано, что плотность возрастает при уменьшении соотношения CaO/Al_2O_3, то есть при увеличении Al_2O_3 в составе [21].

Одним из основных физико-химических свойств, которые экспериментально исследуют в стекольных системах, является температура стеклования T_g. В настоящей работе это свойство отнесено к классу реологических (т.е. связанных с конкретным значением вязкости), хотя в литературе есть и другие интерпретации этой величины. Она может быть определена двумя способами: калориметрическим (например, ДСК) и из измерения вязкости стекла (считается, что температура стеклования – это температура, при которой вязкость образца равна 10^{12} Па·с). Для бинарной системы $CaO–Al_2O_3$ в литературе присутствует информация о температуре стеклования стекол C3A, C12A7 и CA [21,44,52]. Для визуализации зависимости T_g от состава, на Рисунке 2.9 приведена зависимость температуры стеклования в системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ от содержания SiO_2 при различных соотношениях Al_2O_3/CaO [44]. Температуры стеклования были получены из измерений вязкости стекол для трех лучей R = CaO/Al_2O_3 (R = 1, 1.57, 3).

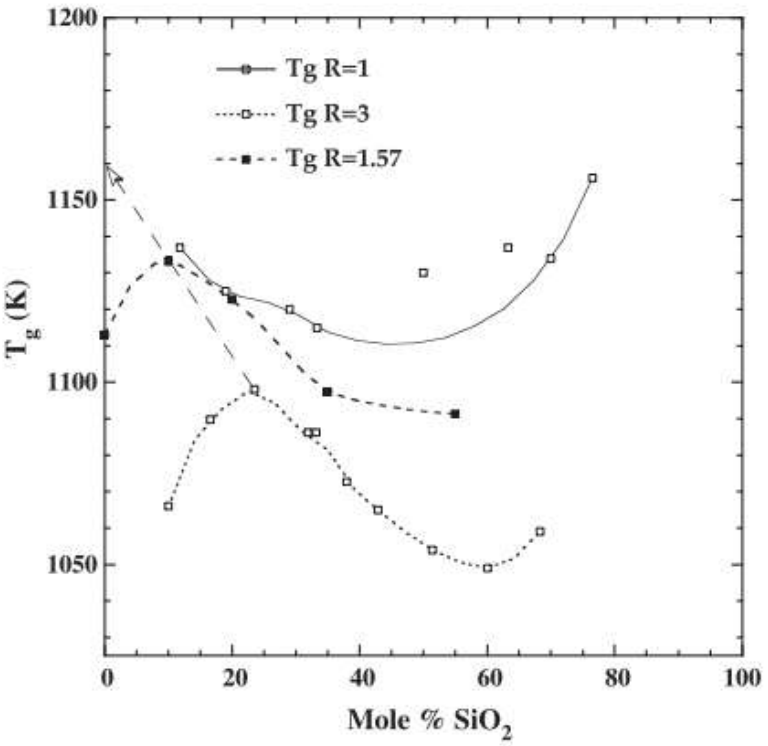


Рисунок 2.9 – Изменение температуры стеклования в зависимости от содержания SiO_2 при различных соотношениях Al_2O_3/CaO в системе CaO–Al_2O_3–SiO_2 [44]

Как из графика на Рисунке 2.9, так и из экстраполяции данных лучей на нулевую концентрацию SiO_2 (то есть на бинарную систему CaO–Al_2O_3) видно, что температура стеклования увеличивается при уменьшении соотношения CaO/Al_2O_3. Косвенным подтверждением этого заключения является то, что в действительности, зависимость температуры стеклования и вязкости стекол является симбатной функцией. Таким образом, в бинарной системе CaO–Al_2O_3 вязкость стекол также увеличивается с ростом содержания Al_2O_3, поскольку, как отмечалось выше, в кальций-алюминатных стеклах алюминий является каркасообразующим элементом сетки, в то время как кальций занимает пустоты. Однако делать более обоснованные заключения сложно из-за ограниченности информации: экспериментальные данные о низкотемпературной вязкости в окрестности температуры стеклования (около 1000 K) получены только для стекла C12A7 [53].

Переходя к расплавам в системе CaO–Al_2O_3, следует отметить, что они изучены гораздо более подробно, чем стекла, однако в литературе все еще встречаются пробелы в характеристике некоторых физико-химических свойств. Структурные свойства расплавов в системе CaO–Al_2O_3 приведены выше при описании структуры стекол. Что касается термодинамических свойств, то в литературе есть информация о составе пара и парциальных давлениях молекулярных форм пара над системой CaO–Al_2O_3, а также информация об активностях компонентов и изменении энергии Гиббса образования в зависимости от состава расплава, полученная на основе масс-

спектрометрических измерений при высокой температуре [54]. Также Жеребцов с соавт. [27] провели измерения энтальпии плавления соединений в двухкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3$. Экспериментальные данные по теплоемкости расплавов в системе $CaO–A_2O_3$ в литературе не представлены.

Как отмечалось ранее, одним из способов экспериментального определения температуры стеклования является измерение вязкости стекол и расплавов. В бинарной системе $CaO–Al_2O_3$ при высоких температурах был проведен ряд экспериментов по изучению вязкости. Однако они не носят систематического характера из-за серьезных инструментальных ограничений. В результате экспериментальные данные имеют большой разброс и не являются надежными. Например, некоторые экспериментальные значения вязкости в системе $CaO–Al_2O_3$ отличаются на 30–50% для образцов одинакового состава, а большинство результатов находятся к диапазону составов от 25 до 50 мол.% Al_2O_3 [55]. В целом, вязкость стекол изучена значительно хуже, чем вязкость расплавов. Таким образом, существуют значительные пробелы в экспериментально полученной информации о вязкости, которые не позволяют разработать надежные и точные модели реологического поведения стекол и расплавов в интересующей нас системе.

Компиляция различных свойств стекол и расплавов до 1998 года подробно приведена в справочнике Мазурина и соавт. [56], а также в действующей открытой базе данных SciGlass Next [57], разработанной и поддерживающейся в университете Йены (Германия).

2.2. Стекла в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$

Некристаллические фазы в трехкомпонентных системам $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$ изучены значительно хуже, чем в бинарной системе $CaO–Al_2O_3$. Необходимо начать с того, что в литературе многие авторы изучали фазовые диаграммы этих систем $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ [9,15,58] и $CaO–MgO–Al_2O_3$ [59–61], причем как изотермические сечения при различных температурах, так и проекцию поверхности ликвидуса. На Рисунках 2.10 и 2.11 представлены одни из возможных вариантов проекции ликвидуса систем $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ [15] и $CaO–MgO–Al_2O_3$ [60] соответственно. Важно отметить, что информация о фазовых диаграммах, а именно о проекциях ликвидуса в настоящей работе необходима для того, чтобы, проанализировав ее, можно было сделать заключение о возможном выборе исследуемых составов (слишком высокая температура ликвидуса, > 1900 К, накладывает ограничение на использование платиновых тиглей для синтеза). Таким образом, проанализировав проекции ликвидуса на Рисунках 2.10 и 2.11 можно заключить, что экспериментально проводить исследования возможно в окрестности состава C12A7 с добавками TiO_2 и MgO.

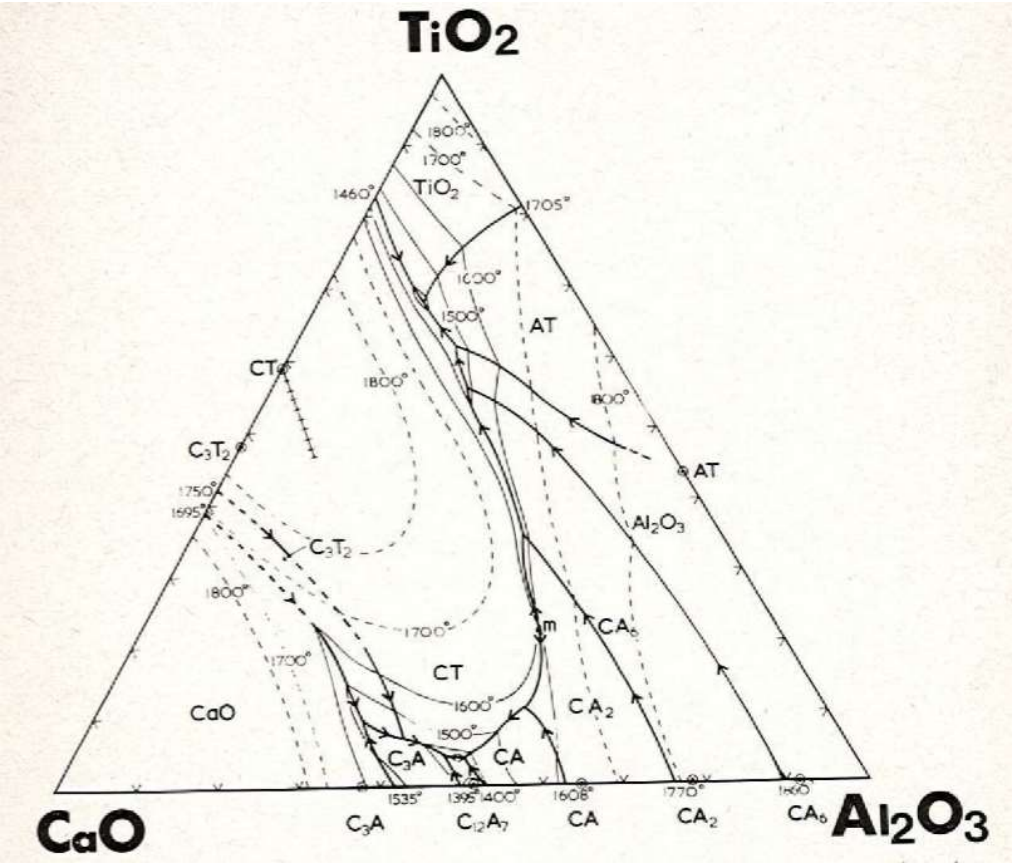


Рисунок 2.10 – Проекция ликвидуса системы $CaO–Al_2O_3–TiO_2$, температура в °C [15]

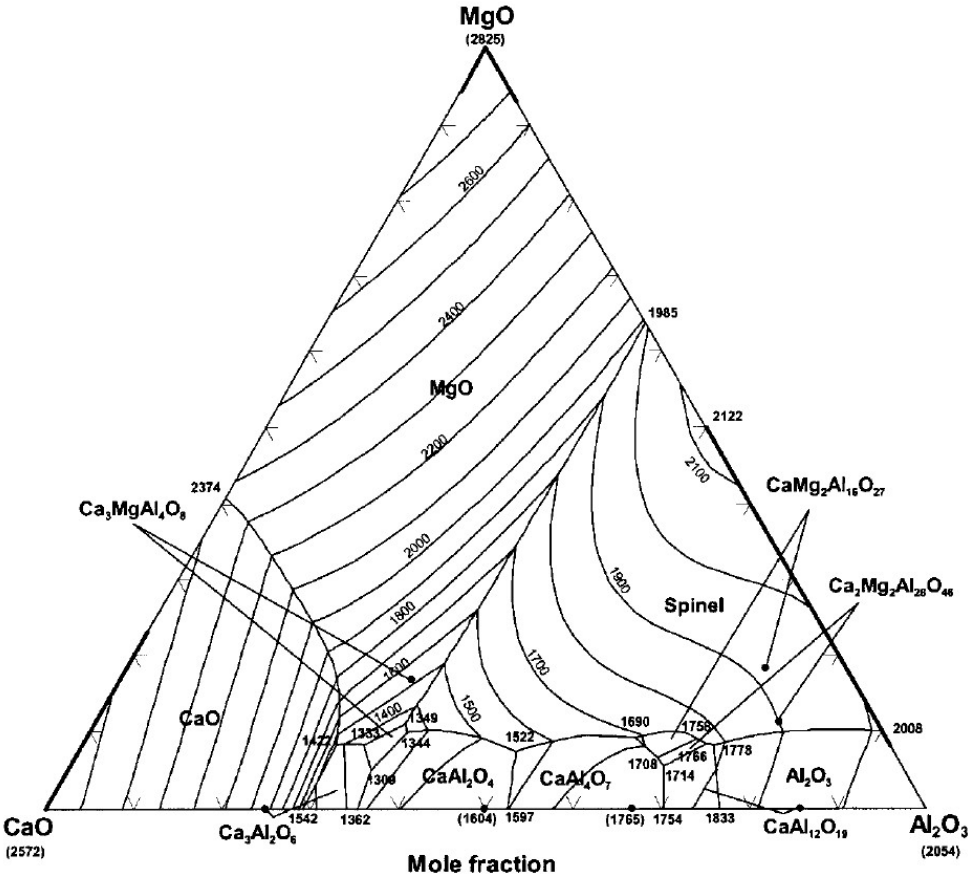


Рисунок 2.11 – Проекция ликвидуса системы $CaO–MgO–Al_2O_3$, температура в °C [60]

Что касается исследования стекол в трехкомпонентных системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$ (то есть в отсутствие SiO_2 или B_2O_3), то в литературе была найдена лишь одна публикация, в которой исследовалось влияние добавки Li_2O на кристаллизационные свойства системы $CaO–MgO–Al_2O_3$ [62].

Стоит отметить, что в литературе не представлены экспериментальные данные по теплоемкости стекол и расплавов в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$. Отсутствуют экспериментальные данные о тепловых эффектах образования кальций-алюминатных стекол и расплавов, содержащих TiO_2 и MgO. Вязкость и температура стеклования стекол в системе $CaO–Al_2O_3$ с добавлением TiO_2 и MgO также не исследована.

2.3. Выводы из обзора литературы

Исходя из проведенного обзора литературы, можно сделать вывод, что кристаллические фазы в системе $CaO–Al_2O_3$ хорошо исследованы. Для них известны как строение, так и широкий набор термодинамических свойств. Аморфные фазы в этой бинарной системе изучены недостаточно. И если для расплавов известна структура и некоторые термодинамические и реологические данные, то для стекол, хоть и имеется значительное количество данных об их строении, сведения о термодинамических и реологических свойствах фрагментарны, не систематичны и имеются для ограниченного количества составов. Что касается систем большей размерности, таких как $CaO–Al_2O_3$ с добавками TiO_2 и MgO ($CaO–Al_2O_3–TiO_2$, $CaO–MgO–Al_2O_3$), то некристаллические фазы в них не изучены как с точки зрения структуры, так и с точки зрения физико-химических свойств.

Таким образом, основная проблема физико-химического описания многокомпонентной системы $CaO–MgO–Al_2O_3–TiO_2$ заключается в неструктурированности и фрагментарности имеющихся данных, особенно для некристаллических фаз. Подход CALPHAD к моделированию свойств сложных систем заключается в последовательном увеличении размерности интересующей системы, начиная с систем малой компонентности. Однако в литературе отсутствует надежные экспериментальные данные даже для ключевой подсистемы $CaO–Al_2O_3$. Таким образом, целью данной работы является определение структурных и физико-химических свойств некристаллических фаз в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$, построение их физико-химических моделей, выявление закономерностей изменения свойств стекол при варьировании их химического состава.

Для достижения этой цели поставлены следующие задачи:

– провести сбор и анализ литературных данных, посвященных экспериментальному и теоретическому исследованию различных свойств некристаллических фаз в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$;
– синтезировать стекла выбранного состава в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$;
– экспериментально определить недостающие термодинамические, структурные и реологические свойства фаз изучаемых систем;
– протестировать различные физико-химические модели на основе полученных экспериментальных, а также доступных литературных данных;
– с помощью классической молекулярной динамики провести расчеты свойств исследуемых стекол и расплавов, оценить их адекватность, сравнив с полученными экспериментальными данными.

3. Экспериментальная часть

3.1. Используемые реактивы

В данной работе использовались следующие реактивы ($CaCO_3$, MgO, Al_2O_3, TiO_2, SiO_2) Производитель, регистрационный номер CAS и чистота используемых в работе прекурсоров представлены в Таблице 3.1; дополнительная очистка веществ не проводилась.

Таблица 3.1 – Производитель и чистота реагентов

Название	CAS	Производитель	Чистота
$CaCO_3$, карбонат кальция	471-34-1	Alfa Aesar	> 99.95% *
MgO, оксид магния	1309-48-4	Alfa Aesar	> 99.95% *
α-Al_2O_3, оксид алюминия	1344-28-1	Alfa Aesar	> 99.9%
TiO_2, диоксид титана, рутил	1317-80-2	Alfa Aesar	> 99.8% *
SiO_2, диоксид кремния	7631-86-9	Alfa Aesar	> 99.9%

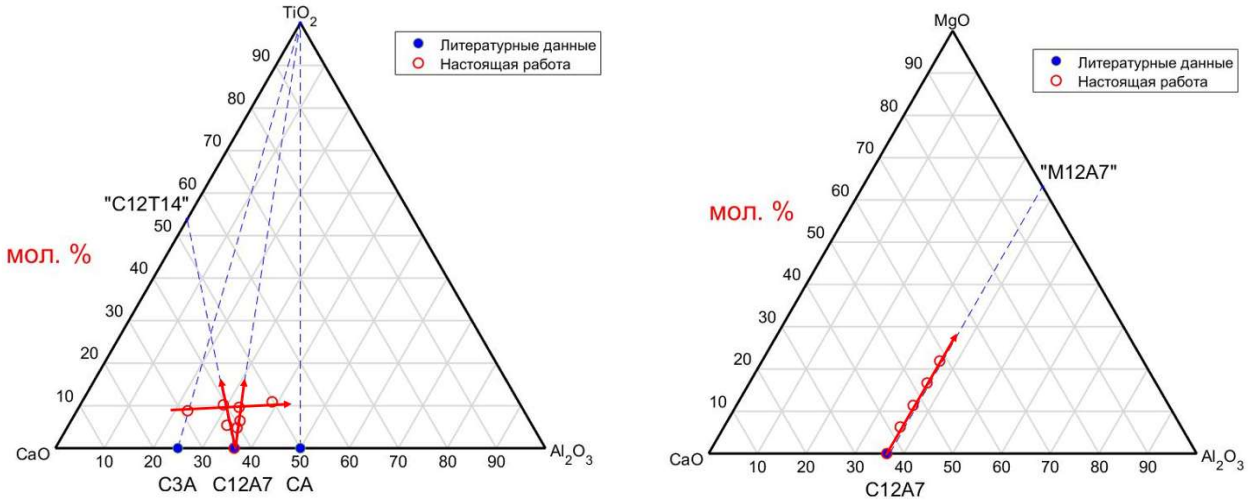
* Чистота по металлу.

3.2. Составы исследуемых стекол

Объектами исследования данной работы выбраны стекла в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$. «Отправной точкой» настоящего исследования является стекло состава C12A7 ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$), поскольку оно хорошо охарактеризовано с точки зрения структурных и реологических свойств, однако, для него не определены термодинамические свойства. Образец C12A7 представляет собой аморфный аналог минерала майенит $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$.

Система $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ исследована в настоящей работе при разном содержании TiO_2 и при различном соотношении CaO/Al_2O_3 (Рисунок 3.1.а). Выбор составов в данной системе осуществлялся исходя из анализа поверхности ликвидуса [15]. Для составов C12A7+5T, C12A7+7T, C12A7+10T маркировка образцов соответствуют различному количеству TiO_2, добавляемого к образцу C12A7 (+5 масс.% TiO_2, +7 масс.% TiO_2 и +10 масс.% TiO_2). Также в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ изучалось замещение атомов алюминия на атомы титана в стекле состава C12A7. Таким образом, образцы C12A6.5T1 и C12A6T2 соответствуют замещению в стекле C12A7 одного и двух атомов Al в формульной единице на атомы Ti соответственно. Образцы третьей серии в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ обозначены, как C3A+10T, C12A6T2,

C12A7+10T и Eut-CA-CT, что соответствует различному соотношению CaO/Al_2O_3 при приблизительно фиксированном количестве TiO_2 в составе стекла.



а) б)

Рисунок 3.1 – Составы исследуемых стекол в системах а) $CaO–Al_2O_3–TiO_2$; б) $CaO–MgO–Al_2O_3$

Что касается системы $CaO–MgO–Al_2O_3$ (Рисунок 3.1.б), в ней изучено влияние замещения CaO на MgO на различные структурные и физико-химические свойства стекла состава C12A7. В трехкомпонентной системе с магнием ($CaO–MgO–Al_2O_3$) маркировка образцов соответствуют различному количеству формульных единиц CaO, которые были замещены на MgO в стекле C12A7. Таким образом, все исследуемые составы в этой трехкомпонентной системе можно представить в виде C(12-n)M(n)A7, где C – CaO, M – MgO, A – Al_2O_3, n = [0..4]. Стекла с большим содержанием MgO (т.е. при n > 4) не удалось синтезировать (помимо аморфной фазы в полученном образце наблюдались и кристаллические фазы). Если аморфный образец C12A7 легко получается обычной закалкой в воде, несмотря на то что в его составе нет стеклообразующих оксидов, таких как SiO_2 или B_2O_3, то добавки оксида титана к C12A7 или замена оксида кальция на оксид магния в составе осложняют синтез стекол, так как значительно повышается температура плавления образцов. Это накладывает ограничение на использование стандартных платиновых тиглей.

В качестве модельного объекта, на котором отрабатывалась методологическая часть работы, было выбрано стекло $(CaO)_{0.501}(Al_2O_3)_{0.098}(SiO_2)_{0.401}$ (Ca40.10) в хорошо изученной трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$. Целевые составы и молярные массы всех исследуемых образцов стекол приведены в Таблицах 3.2.а и 3.2.б.

Таблица 3.2.а – Состав (в мол. %) и молярные массы исследуемых стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2(SiO_2)$. Целевые составы и молярные массы указаны в скобках

Образец	*x*, % *					*M*, г/моль
	CaO	Al_2O_3	TiO_2	SiO_2	Σ **	
C12A7	62.9 (63.2)	36.5 (36.8)	0 (0)	0.4 (0)	99.8 (100)	72.99 (72.98)
Ca40.10***	(50.1)	(9.8)	(0)	(40.1)	(100)	(62.16)
C12A7+5T	60.1 (60.3)	34.7 (35.1)	4.8 (4.6)	0.3 (0)	99.9 (100)	73.37 (73.23)
C12A7+7T***	(59.1)	(34.5)	(6.4)	(0)	(100)	(73.43)
C12A7+10T	57.2 (57.3)	32.7 (33.5)	9.6 (9.2)	0.3 (0)	99.8 (100)	73.52 (73.62)
C12A6.5T1	61.9 (61.5)	32.3 (33.3)	5.4 (5.2)	0.3 (0)	99.9 (100)	72.39 (72.59)
C12A6T2	60.0 (60.0)	29.2 (30.0)	10.2 (10.0)	0.4 (0)	99.8 (100)	71.97 (72.22)
C3A+10T	68.1 (68.6)	22.6 (22.8)	8.8 (8.6)	0.3 (0)	99.8 (100)	68.70 (68.61)
Eut-CA-CT	49.9 (49.9)	38.8 (39.5)	10.9 (10.6)	0.3 (0)	99.9 (100)	76.68 (76.72)

* Состав определен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.
** В образцах также экспериментально обнаружены следы MgO, Fe_2O_3, ZrO_2, P_2O_5.
*** Состав не был определен с помощью метода РФлА. В работе использовался целевой состав.

Таблица 3.2.б – Состав (в мол. %) и молярные массы исследуемых стекол в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$. Целевые составы и молярные массы указаны в скобках

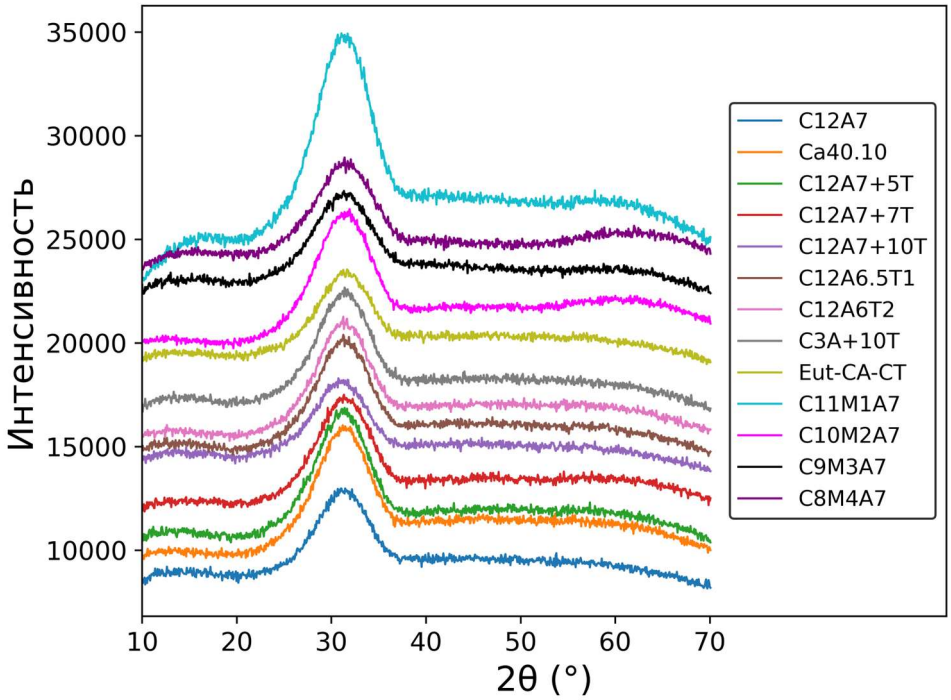
Образец	*x*, % *					*M*, г/моль
	CaO	Al_2O_3	MgO	SiO_2	Σ **	
C12A7	62.9 (63.2)	36.5 (36.8)	0 (0)	0.4 (0)	99.8 (100)	72.99 (72.98)
C11M1A7	57.2 (57.9)	36.1 (36.8)	6.3 (5.3)	0.3 (0)	99.9 (100)	71.80 (72.15)
C10M2A7	52.0 (52.6)	36.2 (36.8)	11.4 (10.6)	0.3 (0)	99.9 (100)	71.02 (71.32)
C9M3A7	46.5 (47.4)	36.4 (36.8)	16.7 (15.8)	0.3 (0)	99.9 (100)	70.26 (70.49)
C8M4A7	41.3 (42.1)	36.4 (36.8)	21.9 (21.1)	0.3 (0)	99.9 (100)	69.45 (69.66)

* Состав определен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа.
** Следы Fe_2O_3, ZrO_2, P_2O_5 были также экспериментально обнаружены.

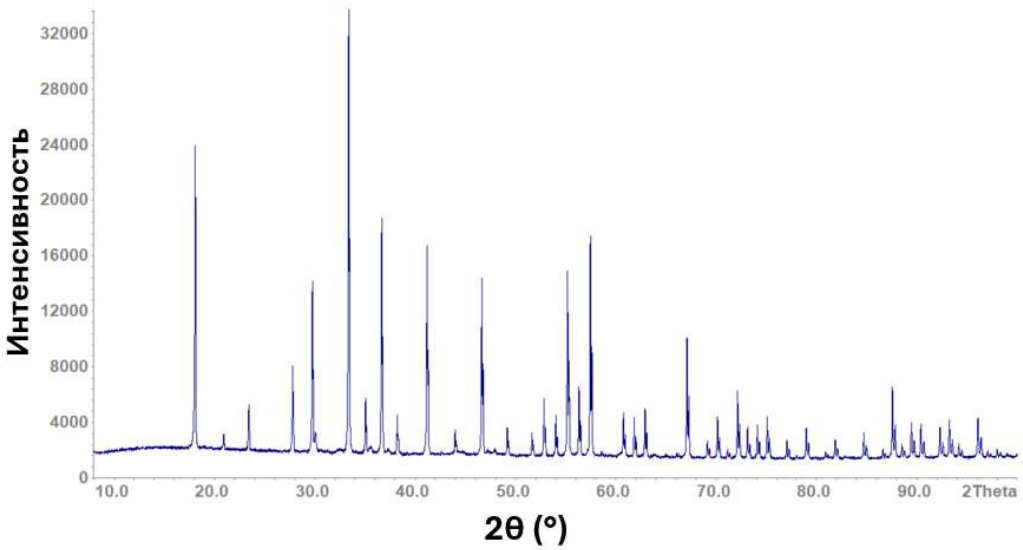
3.3. Синтез стекол

Синтез всех стекол проводили методом закалки. Сначала прекурсоры ($CaCO_3$, MgO, α-Al_2O_3 и TiO_2, SiO_2) высушивали от сорбционной воды в течение 12 часов в муфельной печи в атмосфере воздуха при 573 K, 573 K, 1273 K, 773 K и 773 K соответственно. Затем рассчитанные количества исходных порошков перемешивали в миксере (смеси готовили из расчета на 10 г

продукта). Получившуюся смесь помещали в Pt/Au тигель и прокаливали в течение 1 часа в муфельной печи при 1273 K для удаления CO_2, после чего температуру печи повышали до 1873 K (выше температуры ликвидуса) для полного расплавления смеси и выдерживали образец в таких условиях в течение 2 часов. Тигель извлекали из печки щипцами с платиновым наконечником и быстро опускали дно тигля в холодную воду для закалки стекла, причем таким образом, чтобы внутрь тигля вода не попадала. Образец застекловывался в течение ~10–20 секунд. Получившееся стекло доставали из тигля и перетирали в порошок в автоматической агатовой ступке. Затем снова помещали размолотое стекло в тигель и выдерживали в печи при 1873 K около 2 часов. Такую последовательность действий повторяли 3 раза для получения максимально гомогенизированного образца. Для подтверждения того, что синтезированный образец не содержит каких-либо кристаллических фаз, проводили рентгенофазовый анализ порошка (РФА). Все дифрактограммы полученных стекол однотипны (имеют аморфное «гало») и представлены на Рисунке 3.2.а. Для сравнения на Рисунке 3.2.б приведена дифрактограмма кристаллического образца C12A7 из базы данных PDF 04-015-0818. Как видно из представленных данных (Рисунок 3.2.а), на рентгенограмме отсутствуют узкие интенсивные пики, характерные для кристаллических фаз (Рисунок 3.2.б), что, в пределах чувствительности метода, подтверждает аморфность полученных образцов.



а)



б)

Рисунок 3.2 – Данные порошкового РФА а) исследуемых в работе стекол; б) кристаллического образца C12A7 (из базы данных PDF 04-015-0818)

Химический состав всех стекол был определен с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (РФлА). Образцы изготавливались с использованием метабората/тетрабората лития в соотношении 67:33 в качестве флюсующего агента и автоматического флюсера Katana X300. Химический состав был измерен на Panalytical Zetium спектрометре с использованием стандартной калибровки. Результаты также представлены в Таблицах 3.2.а и 3.2.б. Помимо целевых оксидов, во всех исследуемых образцах стекол было обнаружено небольшое количество (около 0.3 моль.%) SiO_2, который мог попасть в образцы из агатовой ступки при перетирании стекол в порошок.

Получившиеся стекла имели желтоватый оттенок, который связан с наличием Pt^{4+}, попавшей в образцы из материала тигля [63]. Для определения количества платины и золота в исследуемых стеклах проводили химический анализ образцов с использованием масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS ELAN DRC II). Для этого растворяли определенное количество образца в царской водке, затем разбавляли деионизированной водой до концентрации ~ 0.1 мг/л. В качестве калибровки использовали стандартные образцы на платину и золото (Carl Roth). По результатам анализа оказалось, что во всех образцах количество платины не превышало 0.022 масс.%, а золота – 0.001 масс.%.

3.4. Структурные свойства

3.4.1. Al K-edge XANES-спектроскопия

Спектры поглощения рентгеновского излучения вблизи краевой структуры (XANES) K-края Al получены на линии LUCIA на синхротронной установке SOLEIL (Saint-Aubin, Франция). Спектры регистрировали в диапазоне 1540–1660 эВ с шагом 0.2 эВ и временем счета 400 мс во флуоресцентном режиме с использованием кремниевого дрейфового диода, защищенного бериллиевым колпачком. Использовался монохроматор KTP. Для каждого исследуемого образца было получено от 6 до 18 спектров. Калибровку по энергии проводили с помощью алюминиевой фольги. Спектры XAS были нормированы, усреднены и проанализированы с помощью программного обеспечения Larch [64]. Параметры нормализации сохранялись одинаковыми для всех исследуемых образцов.

3.4.2. Ca K-edge XANES-спектроскопия

XANES спектры Ca K-края получены на линии LUCIA на синхротроне SOLEIL (Saint-Aubin, Франция). Свежеприготовленные порошки исследуемых стекол устанавливали на держатель, не содержащий Ca, и помещали в камеру с давлением 10^{-8} мбар. Использовался двухкристаллический монохроматор Si-(111). Все XANES спектры получены в режиме флуоресценции с использованием моноэлементного кремниевого дрейфового диодного детектора диаметром 2.5 мм^2 (Bruker). Спектры регистрировали в диапазоне 3970–4200 эВ с шагом 0.2 эВ и временем счета 400 мс. Для каждого образца снимали по три спектра с их последующим усреднением. Положение спектра по энергии было откалибровано с помощью титановой фольги и проверено на кальците $CaCO_3$, перовскite $CaTiO_3$ и волластоните $CaSiO_3$. Спектры XANES усредняли и нормировали с помощью программного обеспечения Larch [64]. Параметры нормирования были одинаковыми для всех образцов. Помимо положения основного края поглощения, особое внимание уделяли анализу предпика. После вычитания базовой линии предпики описывали с помощью суммы псевдофункций Фойгта. На основании результатов анализа особенностей предпика (положение, относительная интенсивность) делали выводы об локальном окружении атомов Ca в исследуемых стеклах.

3.4.3. Ti K-edge XANES-спектроскопия

Спектры поглощения рентгеновского излучения вблизи краевой структуры (XANES) K-края Ti были получены на линии LUCIA на синхротронной установке SOLEIL (Saint-Aubin, Франция). Перетертые в агатовой ступке кусочки исследуемого стекла помещали в камеру прибора и закрепляли на держателе. Давление в камере в течение эксперимента поддерживалось 10^{-8} мбар. Использовался двухкристаллический монохроматор Si-(111). Спектры регистрировали в диапазоне 4950–5150 эВ с шагом 0.2 эВ и временем счета 300 мс в режиме флуоресценции с использованием моноэлементного кремниевого дрейфового диодного детектора диаметром 2.5 мм^2 (Bruker). Калибровку по энергии проводили с помощью титановой фольги и проверяли на образцах $Ba_2TiSi_2O_8$ (кристаллический и аморфный) и TiO_2 (рутил). Было получено по 3 спектра для каждого исследуемого образца стекла, их усредняли и нормировали с помощью программного обеспечения Larch [64]. Параметры нормализации принимали одинаковыми для всех образцов. Как в случае со спектром для Ca, особое внимание было уделено анализу предпика. Сначала из итогового спектра вычитали базовую линию, затем предпик описывали с помощью суммы псевдофункций Фойгта. Из анализа положения и относительной интенсивности предпика получена информация о локальном окружении Ti в исследуемых стеклах.

3.5. Термодинамические свойства

3.5.1. Определение изобарной теплоемкости

3.5.1.1. Адиабатическая калориметрия

Для измерения изобарной теплоемкости некоторых исследуемых стекол в области 10–360 K применяли прецизионный полностью автоматизированный адиабатический вакуумный калориметр БКТ-3 (АОЗТ "Термис"). Конструкция установки и порядок ее работы подробно описаны в работах [65,66].

Калибровку калориметра осуществляли посредством измерения теплоемкости пустой калориметрической ампулы ($C_к$). Проверку надежности работы калориметра проводили в ходе измерения теплоемкости стандартных эталонных образцов (бензойной кислоты, корунда, меди особой чистоты). Отклонения полученных значений C_p^0 от паспортных данных составили ± (1.5−2)% в интервале 5−17 K, ± 0.5% в области 17−40 K и ± (0.2−0.3)% в области $T > 40$ K.

Для контроля за ограничением обмена теплоты с окружающей средой (адибатичности режима) использовался аналоговый регулятор температуры. Нагрев в опытах осуществлялся в течение 2−5 минут, шаг по температуре – 0.6–1.0 K в интервалах температур от 5 до 50 K и 1.5–3.0 K при $T > 50$ K. Тепловое равновесие в опытах устанавливалось в течение 6−15 минут.

Расчет молярной теплоемкости изученных образцов проводился с использованием уравнения 3.1:

$$C_p = \left[\left(\int_0^\tau U \cdot I dt\right)/(T_2 - T_1) - C_k^0\right] \cdot M/m, \tag{3.1}$$

где C_k^0 – теплоемкость пустой калориметрической ампулы, $\int_0^\tau U \cdot I dT$ – количество введенной энергии, U – падение напряжения в нагревателе, I – сила тока, t – время пропускания тока через нагреватель, T_1 и T_2 – температуры калориметра до и после его нагрева, m и M – масса образца исследуемого вещества и его молярная масса соответственно.

Перед началом измерений теплоемкости в БКТ-3 калориметрическую ампулу с исследуемым образцом охлаждали от комнатной температуры до ~ 10 K. Всего методом адиабатической калориметрии было измерено четыре образца: C12A7, C12A7+5T, C12A7+7T, а также образец Ca40.10 в трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$, на котором проводилась отработка методики измерения изобарной теплоемкости.

Одним из точных и эффективных методов аппроксимации экспериментальной теплоемкости в зависимости от температуры является полуэмпирический подход с использованием комбинации функций Планка-Эйнштейна (модель Воронина-Куценка) [67]. Он позволяет описать экспериментальные данные теплоемкости и приращения энтальпии и корректно экстраполировать данные $C_p(T)$ в широком диапазоне температур. При таком подходе теплоемкость описывается уравнением 3.2:

$$C_p(T) = 3R \sum_{i=1}^{N} \alpha_i \frac{\left(\frac{\theta_i}{T}\right)^2 e^{\frac{\theta_i}{T}}}{\left(e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1\right)^2}, \tag{3.2}$$

где α_i, θ_i (i = 1, 2, …) – варьируемые параметры, которые подбираются так, чтобы наилучшим образом описать данные адиабатической калориметрии.

Связанные с теплоемкостью термодинамические функции могут быть получены интегрированием соответствующих выражений (уравнения 3.3–3.4) с использованием оптимизированных параметров в уравнении 3.2:

$$H^o(T) - H^o(0) = \int_0^T C_p(T) dT = 3R \sum_{i=1}^{N} \alpha_i \frac{\theta_i}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1}, \tag{3.3}$$

$$S^{o}(T) - S^{o}(0) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT = 3R \sum_{i=1}^{N} \alpha_i \left(\frac{\frac{\theta_i}{T}}{e^{\frac{\theta_i}{T}}-1} - \ln\left(1 - e^{-\frac{\theta}{T}}\right)\right). \quad (3.4)$$

Все расчетные процедуры проводили в программе CpFit [68]. Параметры α_i и θ_i находили с помощью метода наименьших квадратов, используя следующую целевую функцию χ^2 (дополнительное ограничение: α_i и $\theta_i > 0$):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^{N} \omega_i \left[\frac{C_{p,i}^{\text{расч}}(T_i) - C_{p,i}^{\text{эксп}}(T_i)}{C_{p,i}^{\text{эксп}}(T_i)}\right]^2, \quad (3.5)$$

где $C_{p,i}^{\text{расч}}(T_i)$ – рассчитанная теплоемкость из уравнения 3.2 при T_i ; $C_{p,i}^{\text{эксп}}(T_i)$ – экспериментальная теплоемкость при T_i; ω_i – статистический вес (по умолчанию $\omega_i = 1/\delta_{\text{эксп}}$, где $\delta_{\text{эксп}}$ – относительная ошибка экспериментальных значений).

3.5.1.2. Дифференциальная сканирующая калориметрия

Изобарную теплоемкость (C_p) исследуемых стекол при температуре выше комнатной измеряли методом дифференциальной сканирующей калориметрии с помощью прибора DSC Calvet Pro фирмы Setaram. Это оборудование представляет собой высокопрецизионный калориметр типа Tian-Calvet, оснащенный 3D-датчиком Calvet и термоэлементом, оснащенным более 600 термопар. Измерения проводили ниже температуры стеклования в диапазоне температур 370–830 К при скорости нагрева 10 К/мин в атмосфере Ar в тигле из Al_2O_3. Исследуемые образцы стекол представляли собой порошки в диапазоне масс 60–100 мг. Каждый образец был измерен не менее 3 раз, и финальный результат получен усреднением этих данных. Перед каждой серией экспериментов проводили калибровку прибора посредством измерения пустых тиглей (blank) и стандартного образца (в один тигель помещали таблетку сапфира высокой чистоты массой около 300 мг). Экспериментальная погрешность этих измерений была оценена как 3% во всем диапазоне температур по результатам исследования большого количества стандартных образцов. Для обработки полученных данных использовали программное обеспечение Calisto от Setaram.

3.5.2. Определение энтальпии образования из оксидов

Для экспериментального определения энтальпии образования оксидных стекол в настоящей работе использовано два варианта метода калориметрии сброса (с растворением и без растворения). С помощью разных термохимических циклов, включающих измеренные тепловые

эффекты, можно получить независимые оценки $\Delta_f H_{ox}$ тем самым повысив надежность рекомендуемых значений термодинамических свойств.

3.5.2.1. Калориметрия сброса и растворения

В качестве измерительной установки использовали коммерческий изопериболический калориметр “Alexsys” типа Tian-Calvet фирмы SETARAM (Франция). Конструкция установки и порядок ее работы подробно описаны ранее в работах [66,69]. Данный прибор оснащен 3D-датчиком Calvet, который обеспечивает высокую чувствительность и исключительную точность измерений. Измерительная система состоит из двух трубок из инконеля, которые попадают в горячую зону печи. Трубки из кварцевого стекла, содержащие расплавленный растворитель (в платиновых тиглях), а также системы для продува газом, вставлены в трубки из инконеля. В ходе экспериментов были использованы обе стороны калориметра (оба сетапа).

Калибровку калориметра осуществляли посредством сбросов перед каждой серией экспериментов оксида алюминия высокой чистоты (99.95%, NIST) в пустые платиновые тигли, которые находились в калориметре. Было проведено 8–10 сбросов оксида алюминия массой 4–17 мг. Сбросы проводили от комнатной температуры до температуры калориметра (1073 К). Так как в работе были задействованы оба равнозначных сетапа, при расчетах использовали две разные константы калибровки. Приращение энтальпии между комнатной температурой и температурой внутри калориметра (1073 К) рассчитывали по стандартному уравнению для эталонного материала [70]. Погрешность определения калибровочных коэффициентов составила менее 1%.

Методом калориметрии сброса и растворения нами были исследованы 4 образца: C12A7, C12A7+7T, C8M4A7, а также образец Ca40.10 в трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$, на котором проводилась отработка методики измерения энтальпии растворения. Исследуемые образцы стекол взвешивали на аналитических весах с точностью 0.00001 г. Для экспериментов готовили спрессованные таблетки исследуемого образца диаметром 1–2 мм и массой 1.7–21 мг. В качестве растворителя использовали свинцово-боратный расплав ($n(PbO)/n(B_2O_3) = 2.01$; 30.00 ± 0.05 г), который был приготовлен из оксида свинца (II) (99.5%) и борной кислоты (99.9%), далее помещенный в платиновые тигли. Этот растворитель был выбран из-за быстрого растворения в нем компонентов исследуемых стекол. В ходе опытов проведено от 11 до 15 сбросов каждого исследуемого образца в свинцово-боратный расплав при температуре 1073 К. Эксперименты проводили в атмосфере сухого воздуха (поток 10 мл/мин). Дополнительно через расплав продували пузырьки воздуха ($x(H_2O) < 5\cdot10^{-4}$%) со скоростью 5 мл/мин для облегчения

растворения за счет постоянного перемешивания и обеспечения высокой текучести кислорода в расплаве с целью поддержания постоянной степени окисления растворенных оксидов. Растворение каждого образца в растворителе занимало примерно 1.5 часа. Концентрация стекла в расплаве не превышала 1.5 мол.%, чтобы эксперименты проводились в области бесконечно разбавленного раствора. При ее достижении (или раньше) свинцово-боратный расплав обновляли на свежеприготовленный. Для обработки полученных данных использовали программное обеспечение Calisto фирмы Setaram. На основе результатов экспериментов с использованием термохимических циклов рассчитывали энтальпию образования стекол из соответствующих кристаллических оксидов.

3.5.2.2. Калориметрия сброса

Тепловой эффект кристаллизации стекла состава C12A7 измерен методом калориметрии сброса с использованием калориметра SETARAM MHTC96 (S-тип). Эксперимент проводили при двух температурах: 1271 К и 1371 К. Калориметр калибровали для каждой температуры с использованием сверхчистых спеченных кусочков Al_2O_3 (99.95% Alfa Aesar) массой от 20 до 80 мг каждый. После сброса стандартных образцов в калориметр измеряли площадь пика теплового потока и сопоставляли с теоретическим значением теплосодержания α-Al_2O_3, рекомендуемым NIST [70]. Калибровочная константа была получена сглаживанием полученных значений линейной функцией с фиксированным нулевым началом отсчета. Наблюдаемую погрешность оценивали как двукратное стандартное отклонение; она составила от 1% до 1.2% в зависимости от температуры измерения (указанная погрешность соответствует общей погрешности измерения и калибровочной константы). Энтальпия кристаллизации исследуемого образца стекла C12A7 была получена при однократном сбросе кусочка стекла в калориметр; для каждой температуры проведено до 6 сбросов.

Для получения энтальпии кристаллизации ($H^0_{\text{ст}}\,(298.15) - H^0_{\text{кр}}\,(298.15)$) при комнатной температуре полученные образцы после первого сброса сбрасывали в пустой калориметр, чтобы измерить их теплосодержание (высокотемпературную составляющую энтальпии ($H^0_{\text{кр}}\,(T) - H^0_{\text{кр}}\,(298.15)$)). Значение приращения энтальпии ($H^0_{\text{кр}}\,(T) - H^0_{\text{ст}}\,(298.15)$) получали линеаризацией зависимости измеренной площади пика теплового потока от массы образца.

Термохимические циклы, с помощью которых были получены независимые оценки энтальпий образования изучаемых стекол из оксидов приведены в соответствующих разделах пятой главы.

3.5.3. Определение плотности

Плотность всех стекол измеряли методом Архимеда с использованием толуола в качестве иммерсионной жидкости. Перед каждой серией экспериментов измеряли стандартный образец сапфира (около 1 г), чтобы проверить корректность измеряемых значений плотности (для сапфира – 3.987 г/мл). Точность данного метода составляет 0.001 г/мл, подробная информация об этом методе представлена в [71]. Несколько небольших кусочков каждого стекла (не менее 10 для каждого состава) массой от 40 до 250 мг взвешивали на воздухе, m_a, а затем в толуоле, m_t. Плотность толуола, d_T, определяли при температуре T жидкости по уравнению 3.6:

$$d_T = 0.8845 - 0.9159 \cdot 10^{-3}T + 0.368 \cdot 10^{-6}T^2. \quad (3.6)$$

Плотность исследуемых стекол (d) рассчитывали по уравнению 3.7:

$$d = d_T \cdot \frac{m_a}{(m_a - m_t)}. \quad (3.7)$$

3.6. Реологические свойства

3.6.1. Определение температуры стеклования

Температуру стеклования (T_g) исследуемых стекол определяли методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК-калориметр LABSYS evo, Setaram). Измерения проводили от комнатной температуры до 1823 K при скорости нагрева 10 K/мин в атмосфере Ar в Pt/Rh-тиглях. Масса исследуемых порошков стекол составляла около 30 мг. Температуру стеклования определяли как середину интервала стеклования. Перед экспериментами калориметр был откалиброван в диапазоне температур 853–1673 K с использованием высокочистых K_2SO_4 (твердофазный переход; плавление), CaF_2 (плавление) и NaCl (плавление). Экспериментальная абсолютная погрешность этих измерений оценена как 5 K. Для обработки полученных данных использовали программное обеспечение Calisto от Setaram.

3.6.2. Определение вязкости стекол

Измерение вязкости стекол C12A7+5T и Eut-CA-CT при низких температурах (около T_g) проводили на воздухе с использованием прибора для определения ползучести [72], позволяющего проводить измерения в интервале температур 700–1200 K и диапазоне вязкости 10^8–10^{13} Па·с. Для измерений готовили образцы в форме стеклянных цилиндров диаметром

5–7 мм и длиной 5–10 мм с двумя отполированными параллельными гранями. Цилиндры выдерживали в печи при температуре 973 K в течение 12 часов, чтобы снять внутреннее напряжение перед измерениями. Температурные градиенты вдоль образца проверяли с помощью двух термопар Pt-PtRh10%. Указанные в работе значения вязкости при одной температуре являются результатом в среднем 20–30 измерений при различных приложенных напряжениях. Для подтверждения того, что исследуемые образцы обладают ньютоновским поведением, эксперименты проводили как при увеличении приложенного напряжения, так и при уменьшении. При использовании этого метода инструментальная ошибка не превышает 0.03 логарифмических единицы.

3.7. Результаты экспериментального исследования модельного образца Ca40.10

В настоящей работе в качестве модельного объекта, на котором отрабатывалась методологическая часть работы, было выбрано стекло $(CaO)_{0.501}(Al_2O_3)_{0.098}(SiO_2)_{0.401}$ (Ca40.10). Состав стекла выбирался из следующих соображений: он не должен был совпадать с уже изученными и представленными в литературе образцами, но при этом и не отличаться от них слишком заметно, чтобы можно было гарантировать достоверность количественных оценок свойств и систематичность в проявлении тех или иных закономерностей.

При синтезе стекла Ca40.10 была использована описанная выше методика (раздел 3.3). Диффрактограмма полученного образца представлена на Рисунке 3.2.а. Как видно из рисунка, на рентгенограмме отсутствуют узкие интенсивные пики, характерные для кристаллических фаз, что подтверждает аморфность полученного образца.

Для измерения низкотемпературной изобарной теплоемкости ($C_{p,m}$) образца стекла Ca40.10 использовали прецизионный автоматический адиабатический калориметр БКТ-3 ("Термис", Москва); эксперименты проводили в диапазоне температур 8–357 K (подробности см. в разделе 3.5.1.1). Результаты измерений $C_{p,m}(T)$ и сглаживающая кривая, рассчитанная по уравнению 3.2, приведены на Рисунке 3.3. Здесь и далее зависимость теплоемкости от температуры приведена на 1 моль формульной единицы стекла. Первичные результаты измерений теплоемкости табулированы в Приложении А (Таблица А.1). Оптимизированные параметры в уравнении 3.2 и значения стандартных термодинамических функций при 298.15 K перечислены в Таблицах 3.3 и 3.4. Значения параметров даны с избыточным количеством значащих цифр во избежание потери точности при дальнейших расчетах и возможности корректного воспроизведения результатов эксперимента.

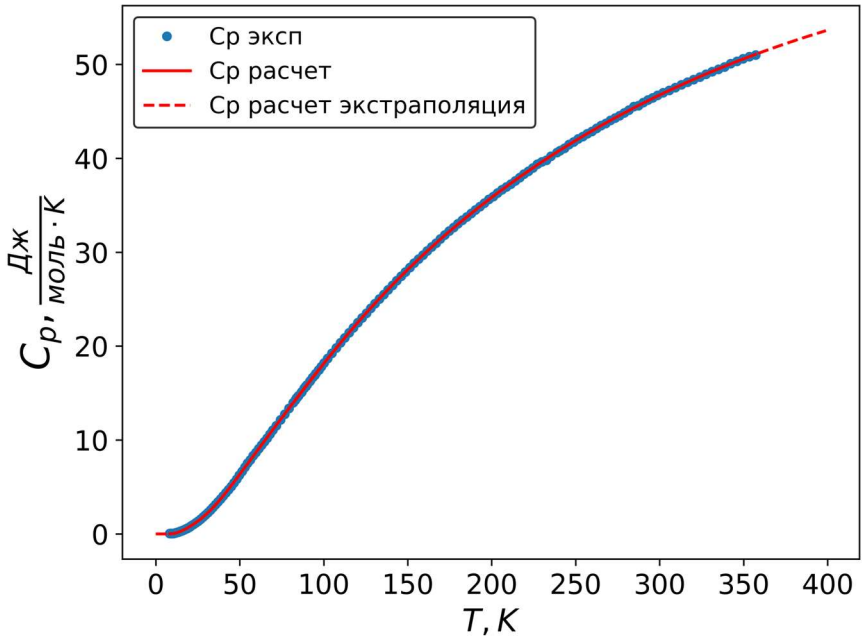


Рисунок 3.3 – Температурная зависимость теплоемкости образца стекла Ca40.10: синие точки – экспериментальные данные (Таблица А.1), красная линия – расчет с использованием комбинации функций Планка-Эйнштейна по уравнению 3.2 и параметров из таблицы 3.3, красная пунктирная линия – экстраполяция с использованием комбинации функций Планка-Эйнштейна к 0 K и выше 350 K

Таблица 3.3 – Параметры α_i и θ_i описания теплоемкости с использованием комбинации функций Планка-Эйнштейна для образца стекла Ca40.10

Параметр / i	α_i	θ_i, K
1	0.128125 ± 0.012	90.003 ± 3.3
2	0.683633 ± 0.020	227.603 ± 6.0
3	1.07782 ± 0.016	527.483 ± 12
4	0.867402 ± 0.019	1215.92 ± 29

Таблица 3.4 – Стандартные термодинамические функции стекла Ca40.10 при 298.15 K

T, K	C_p, $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	$S^o - S^o(0)$, $\frac{Дж}{моль \cdot К}$	$H^o - H^o(0)$, $\frac{кДж}{моль}$
298.15	46.57 ± 0.013	45.79 ± 0.023	7.572 ± 0.002

О качестве модельного описания можно судить по Рисунку 3.4, на котором представлена относительная разница между значениями теплоемкости стекла Ca40.10, измеренными экспериментально и рассчитанными по уравнению 3.2 с использованием параметров из

Таблицы 3.3. Можно заметить, что отклонения меньше 0.4% наблюдаются практически для всех точек выше 50 K, при этом они не превышают 2% для измерений в области от 15 до 50 K. Данные для $T < 15$ K на Рисунке 3.4 не приведены, поскольку абсолютное значение теплоемкости крайне мало, и относительная ошибка на порядок выше приведенных значений. Принимая во внимание, что отклонение 0.2% для теплоемкости выше 50 K оценено только исходя из измерений стандартных веществ без учета возможного разброса измерений реальных выборок, мы считаем, что с помощью модели Планка-Эйнштейна можно адекватно описывать результаты измерений теплоемкости стекол.

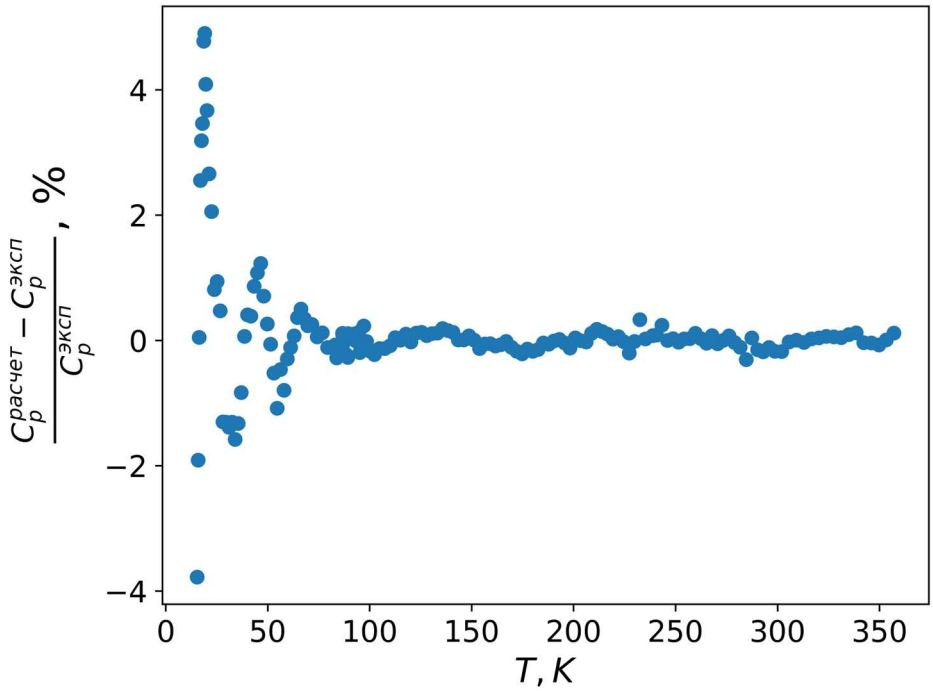


Рисунок 3.4 – Разница между значениями теплоемкости стекла Ca40.10, измеренными экспериментально и сглаженными с помощью уравнения 3.2 с использованием параметров из Таблицы 3.3

Анализируя вид зависимости $C_p/T^3 = f(T)$ (Рисунок 3.5), можно заметить, что для стекла Ca40.10 не выполняется закон кубов Дебая ($C_p \sim T^3$ при $T \to 0$ K). На зависимости $C_p/T^3(T)$ появляется пик с широким максимумом в районе 17 K. Аналогичные зависимости были обнаружены в исследуемой $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ системе [47,49] и могут присутствовать в других стеклах, так как одно из возможных объяснений появления данного бозонного пика – влияние термической истории на теплоемкость при очень низких температурах [73]. С другой стороны, известно, что закон кубов Дебая выполняется только для кристаллов с простыми кристаллическими решетками, поэтому не выполнение этой зависимости для исследуемого стекла Ca40.10 не вызывает удивления.

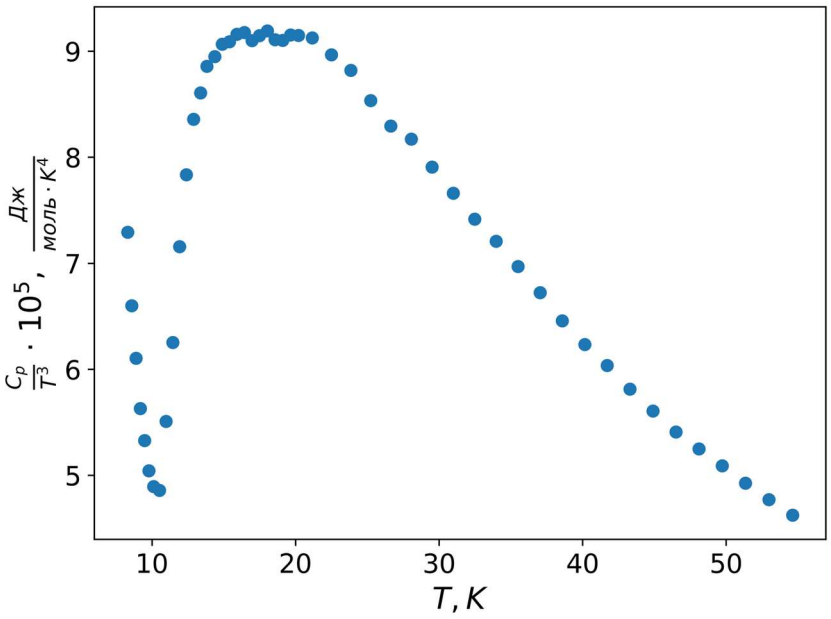


Рисунок 3.5 – Отклонение теплоемкости стекла Ca40.10 от закона кубов Дебая ($C_p \sim T^3$ при $T \to 0$ K)

Одной из задач экспериментального исследования любой многокомпонентной системы является получение такого набора данных, на основании которого можно будет провести оценки свойств для других составов интересующей системы, так как при увеличении компонентности термодинамической системы резко возрастают временные и материальные затраты на ее изучение.

Для **оценки низкотемпературной теплоемкости стекол** в литературе предложена инкрементная схема [47], основанная на учете вклада парциальных мольных теплоемкостей чистых аморфных оксидов. В Таблице 3.5 приведены результаты сравнения расчетной теплоемкости, полученной с использованием этого метода, и сглаженных экспериментальных данных для Ca40.10 (наст. раб.).

Таблица 3.5 – Сравнение сглаженных экспериментальных значений теплоемкости Ca40.10 и полученных с помощью инкрементной схемы [47] (ε – относительная разница в процентах)

T, K	C_p (по 3.2)	C_p (инкрем)	ε, %	T, K	C_p (по 3.2)	C_p (инкрем)	ε, %
	$\frac{Дж}{моль \cdot К}$				$\frac{Дж}{моль \cdot К}$		
50	6.341	6.31	–0.4	200	35.83	35.84	0.0
100	18.14	18.07	–0.4	250	41.89	41.59	–0.7
150	28.14	28.19	0.2	300	46.73	46.69	–0.1

На основании этой таблицы можно сделать вывод, что инкрементная схема [47] корректно предсказывает теплоемкость стекол в трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$.

Наблюдаемые отклонения являются случайными, и практически для всех температур их величина не превышает ошибку эксперимента.

Для **определения энтальпии образования из оксидов** образца стекла Ca40.10 была использована калориметрия сброса и растворения. Все исходные данные приведены в Приложении Б (Таблица Б.1).

Для того, чтобы убедиться, что все эксперименты проводились в приближении бесконечно разбавленного раствора, нами была построена зависимость энтальпии растворения стекла Ca40.10 от мольной доли растворенного вещества в свинцово-боратном расплаве. Результат приведен по Рисунке 3.6; видно, что зависимость теплового эффекта от общего количества исследуемого образца в свинцово-боратном растворителе отсутствует. Измеренные тепловые эффекты были усреднены; для энтальпии растворения стекла Ca40.10 в свинцово-боратном расплаве при 1073 К получено значение 45.1 ± 2.3 кДж/моль.

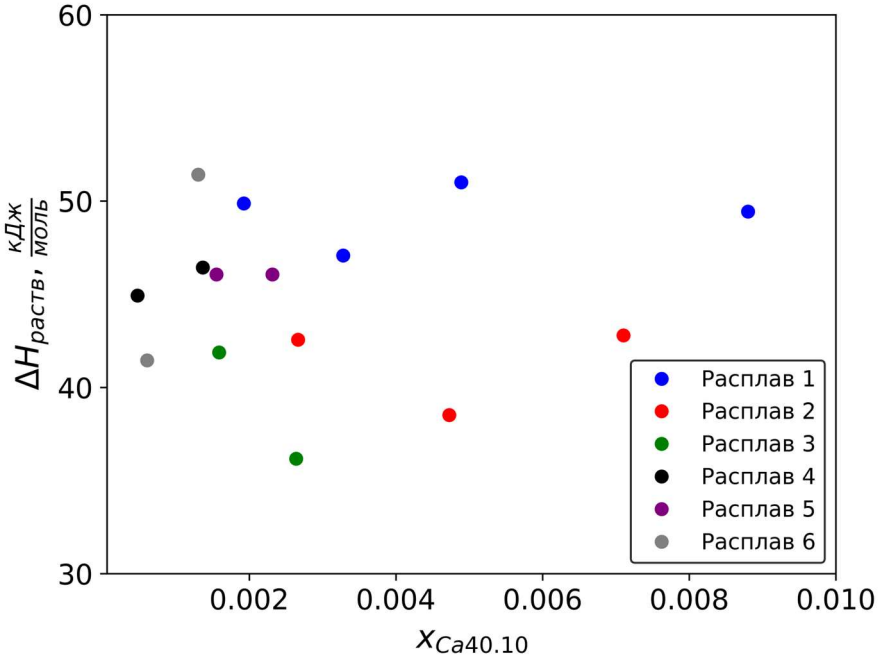


Рисунок 3.6 – Зависимость энтальпии растворения от мольной доли растворенного образца в свинцово-боратном растворителе при 1073 К для стекла Ca40.10 ($m_{раств}$ = 30.00 ± 0.05 г)

С помощью экспериментально найденного значения энтальпии растворения стекла Ca40.10 в свинцово-боратном расплаве при 1073 К, а также литературных данных [74] для теплового эффекта растворения чистых оксидов (CaO, Al_2O_3, SiO_2) в их кристаллических модификациях, был составлен термохимический цикл и рассчитана энтальпия образования из оксидов для исследуемого стекла состава Ca40.10 (Таблица 3.6). которая составила –17.7 ± 2.6 кДж/моль, заметное отрицательное значение теплового эффекта косвенно объясняет, почему стекла на основе диоксида кремния так легко синтезируются.

Таблица 3.6 – Термохимический цикл для расчета энтальпии образования стекла Ca40.10 из составляющих кристаллических оксидов

$CaO_{(кр,\ 298.15)} \rightarrow CaO_{(раств,\ 1073)}$	$\Delta H_1 = -7.08 \pm 2.31$ кДж/моль [74]
$\alpha\text{-}Al_2O_3{}_{(кр,\ 298.15)} \rightarrow Al_2O_3{}_{(раств,\ 1073)}$	$\Delta H_2 = 120.12 \pm 0.17$ кДж/моль [74]
SiO_2(кварц)$_{(кр,\ 298.15)} \rightarrow SiO_2{}_{(раств,\ 1073)}$	$\Delta H_3 = 47.79 \pm 0.32$ кДж/моль [74]
$Ca40.10_{(ст,\ 298.15)} \rightarrow Ca40.10_{(раств,\ 1073)}$	$\Delta H_4 = 45.1 \pm 2.3$ кДж/моль [эта работа]
$0.501CaO_{(кр,\ 298.15)} + 0.098Al_2O_3{}_{(кр,\ 298.15)} + 0.401SiO_2{}_{(кр,\ 298.15)} \rightarrow Ca40.10_{(ст,\ 298.15)}$	$\Delta_f H_{ox,\ 298.15}$ (Ca40.10)
$\Delta_f H_{ox,\ 298.15}$ (Ca40.10) $= 0.501\Delta H_1 + 0.098\Delta H_2 + 0.401\Delta H_3 - \Delta H_4 = -17.7 \pm 2.6$ кДж/моль	

Описанные выше методики измерений и обработки данных далее были применены при изучении кальций-алюминатных стекол с добавками оксидов титана и магния.

Результаты исследования модельного стекла Ca40.10 представлены в работе [75].

4. Расчетная часть

Результаты измерения различных структурных и физико-химических свойств стекол и кристаллических фаз, полученные на экспериментальных установках, являются более надежными и достоверными, чем результаты, полученные с помощью расчетов, теорий, моделей. Однако, в некоторых ситуациях проведение эксперимента требует гораздо больше материальных и/или временных затрат исследователя, а иногда проведение эксперимента вообще невозможно, например, при экстремальных значениях температур, давлений или в какой-то определенной области составов. В таком случае на помощь приходят различные расчетные методы, основанные на модельных представлениях. Применительно к исследуемым в настоящей работе трехкомпонентным системам $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$ в литературе была найдена работа, посвященная изучению одной из таких систем $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ с помощью метода молекулярной динамики [76]. В данной работе проводились расчеты как из первых принципов (*ab initio*, АМД), так и классической молекулярной динамики (МД), причем результаты, полученные *ab initio*, использовались как «референсные» данные для оптимизации параметров в методе классической молекулярной динамики. Стоит отметить основные достоинства метода классической МД:

1) простота метода; для его реализации необходимо задать начальные координаты и скорости движения всех атомов (скорости часто задаются случайным образом из распределения Максвелла по скоростям при заданной температуре), задать соответствующий потенциал взаимодействия всех типов атомов друг с другом, после чего запускается симуляция;
2) при использовании экспериментальных данных в качестве «референсных» метод позволяет получать хорошие результаты в случае интерполяции этих данных;
3) возможность проведения *компьютерного эксперимента* в той области термодинамических переменных, где классический эксперимент невозможен в силу каких-либо ограничений (в этом случае может быть получена только оценка физико-химических свойств в результате процедуры экстраполяции);
4) сокращение ресурсных требований; в отличие от эксперимента и расчетов *ab initio* большинство вычислений можно провести на обычном компьютере.

Стоит также отметить, что описание многокомпонентных систем в методе классической МД, как и в случае термодинамического моделирования, основывается на принципе пирамиды. Результаты описания чистых оксидов CaO, Al_2O_3 и TiO_2, а также их смесей в жидком состоянии

представлены в работе [76]. В настоящей работе для описания межатомного взаимодействия был использован потенциал Борна-Майера-Хаггинса (BMH):

$$u(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(\frac{\sigma_{ij} - r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \left(\frac{C_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 - \left(\frac{D}{r_{ij}}\right)^8, \quad (4.1)$$

где i, j относятся к различным ионам, а r_{ij} – межатомное расстояние между двумя ионами типов i и j. Первый член соответствует дальнодействующему кулоновскому взаимодействию. Второй член отвечает за отталкивание частиц, в то время как два последних члена являются вкладом дипольного притяжения. Достаточно часто принимается во внимание только член ван-дер-Ваальса (C/r^6), в то время как слагаемое (D/r^8) оказывает незначительное влияние и им можно пренебречь без потери в точности описания.

В принципе, при проведении расчетов можно было бы для MgO использовать параметры потенциала BMH из литературы [77–79]. Однако, поскольку нашей дальнейшей задачей является объединение результатов этих расчетов с результатами моделирования системы $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ [76], требуется повторно оптимизировать параметры для MgO с двумя ограничениями: необходимо сохранить заряд атома O и весь набор параметров взаимодействия O–O, как и в работе [76].

Таким образом, для реализации расчетной части настоящей работы было необходимо:

1) провести моделирование *ab initio* молекулярной динамики для получения структурных свойств жидкого MgO;
2) оптимизировать параметры взаимодействия для моделирования классической молекулярной динамики, используя потенциал BMH и *ab initio* данные в качестве «референсных» данных;
3) провести расчеты различных структурных, динамических и термодинамических свойств твердого и жидкого MgO с помощью классической МД и найденных параметров;
4) сопоставить полученные результаты с имеющимися литературными данными, чтобы оценить применимость подхода классической молекулярной динамики;
5) в случае удовлетворительных результатов объединить полученные параметры для MgO с имеющимися в литературе данными для CaO, Al_2O_3 и TiO_2 [76] и провести расчеты различных структурных и физико-химических свойств исследуемых стекол в трехкомпонентных системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$.

4.1. Расчет потенциалов взаимодействия для MgO

4.1.1. Методика определения потенциалов взаимодействия Mg–Mg и Mg–O

4.1.1.1. *Ab initio* молекулярная динамика

Моделирование *ab initio* молекулярной динамики твердого и жидкого MgO при выбранных температурах проводили с помощью теории функционала плотности (DFT) [80,81]. Для этого использовали программное обеспечение VASP (версия 5.4.4) [82,83]. Метод проецируемой расширенной волны (PAW) был применен для описания электрон-ионных взаимодействий [84,85]. Эффекты обменной корреляции учитывали в рамках строго обусловленного и соответствующим образом нормированного (SCAN) функционала обменной корреляции [86]. Орбитали 2s2p3s для Mg и орбитали 2s2p для O рассматривали как валентные состояния с энергией отсечки, установленной на 600 эВ (выше рекомендуемого значения), чтобы получить точные расчеты давления. Для твердых фаз при $T > 0$ K сетка из k-точек с центром в Г в неприводимой части зоны Бриллюэна была установлена равной $2 \times 2 \times 2$, в соответствии со схемой Монкхорста–Пака [87]. Для MgO в жидком состоянии и высокотемпературном твердом состоянии была сохранена только Г-точка. Параметры решетки при 0 К были определены с использованием метода линейных тетраэдров с поправками Блоха [88] для расчета электронной плотности состояний (DOS). Релаксации проводились с критерием сходимости, равным 10^{-8} эВ/Å для полной энергии.

В дополнение к статическим расчетам, описанным выше, было выполнено *ab initio* моделирование молекулярной динамики с использованием кода VASP в тех же условиях. Расчеты проводилась в каноническом ансамбле при постоянном количестве атомов, объеме и температуре (*NVT*). Уравнения движения Ньютона интегрировали с использованием алгоритма Верле в форме скорости с шагом по времени 1 фс. Во всех моделированиях АМД было использовано 216 атомов (108 атомов Mg и 108 атомов O). Моделирование твердого состояния проводилось при температурах 300 К и 3000 К с использованием решетки MgO (структура NaCl / B1) в качестве геометрии ячейки. Моделирование жидкого состояния проводили при температурах 3000 К, 3250 К, 3500 К и 4000 К с использованием кубических имитационных суперячеек с периодическими граничными условиями во всех трех пространственных направлениях. Объем ячейки для моделирования был отрегулирован таким образом, чтобы соответствовать давлению окружающей среды для каждой температуры во всех расчетах АМД.

Процесс симуляции твердого состояния включал три этапа. Первый этап заключался в постепенном нагреве системы от 0 К (исходная кристаллическая конфигурация была получена с помощью статических расчетов, описанных выше) до заданной температуры. Второй этап заключался в установлении равновесия при конечной температуре в течение 20 пс. За это время объем ячейки моделирования был отрегулирован таким образом, чтобы достичь давления окружающей среды. И третьим этапом был расчет свойств твердого тела в течение 60 пс.

Для жидкого состояния в процедуру был включен дополнительный этап. Вначале система постепенно нагревалась до температуры 4000 К, при которой наблюдалось полное расплавление образца. После этого система охлаждалась до заданной температуры в течение 20 пс. Затем была применена та же процедура, что и в твердом состоянии: установление равновесия при заданной температуре и расчет свойств в жидком состоянии. На основе моделирования *ab initio* были рассчитаны различные структурные и физико-химические свойства. Со структурной точки зрения парциальная функция парной корреляции ($g_{ij}(r)$) была определена из уравнения 4.2:

$$g_{ij}(r) = \frac{N}{V}\frac{n_{ij}(r)}{4\pi r_{ij}^2 \Delta r}, \tag{4.2}$$

где $n_{ij}(r)$ представляет среднее число частиц j в сферической оболочке радиуса r и толщины Δr, центрированной на частице i (i, j – частицы Mg и O). С динамической точки зрения было рассчитано среднеквадратичное смещение каждого типа атомов ($R_i^2(t)$ (i = Mg, O):

$$R_i^2(t) = \frac{1}{N}\sum_{l=1}^{N_i}\{[\boldsymbol{r}_l(t+t_0) - \boldsymbol{r}_l(t_o)]^2\}_{t_0}, \tag{4.3}$$

где $\boldsymbol{r}_l(t)$ обозначает положение атома l в момент времени t, а N_i – количество частиц вида i.

Коэффициенты самодиффузии Mg и O были определены как наклон среднеквадратичного смещения:

$$D = \lim_{t\to\infty}\frac{1}{6t}\langle|\boldsymbol{r}(t) - \boldsymbol{r}(t_o)|^2\rangle \tag{4.4}$$

Угловая скобка в уравнении 4.4 соответствует среднему значению за различные периоды времени t_0.

4.1.1.2. Классическая молекулярная динамика и оптимизация параметров

Как уже отмечалось ранее, в случае классической молекулярной динамики нами был выбран потенциал Борна-Майера-Хаггинса (BMH) для описания межатомного взаимодействия (уравнение 4.1), параметр D был принят равным 0 для всех пар взаимодействия.

Поскольку задача – оптимизация параметров MgO и получение возможности объединения результатов с результатами работы в трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ [76], нами были соблюдены дополнительные ограничения: заряд O (q_O) и набор параметров взаимодействия

O–O (A_{OO}, σ_{OO}, ρ_{OO} и C_{OO}) в настоящей работе был такими же, как и в [76]. Таким образом, принимая во внимание нейтральность заряда ($q_{Mg} = -q_O$), суммарно получается 8 варьируемых параметров (по 4 пары параметров для взаимодействия Mg–Mg и Mg–O).

Оптимизация параметров в уравнении 4.1 была выполнена с помощью метода, предложенного Каррэ и др. [89]. Основой метода является подбор такого набора параметров, который дает хорошее соответствие структурных свойств жидкого MgO, полученных методом классической МД, и результатов АМД, которые рассматриваются как «референсные» значения. Для этого была минимизирована следующая целевая функция χ_n^2 (уравнение 4.5):

$$\chi_n^2 = \sum_{i<j} \int_0^{L/2} r^n (g_{ij}^{\text{АМД}}(r) - g_{ij}^{\text{МД}}(r))^2 dr, \quad (4.5)$$

где $g_{ij}^{\text{АМД}}(r)$ и $g_{ij}^{\text{МД}}(r)$ – парциальные функции парной корреляции, полученные с помощью *ab initio* и классической молекулярной динамики соответственно. В уравнении 4.5 L представляет размер поля моделирования АМД, n – целое число. Принимая во внимание, что большее значение n соответствует увеличению веса на больших расстояниях $g_{ij}(r)$ и что блоки моделирования АМД довольно малы и, возможно, вызывают эффекты конечного размера вблизи $L/2$, в этой работе был выбран $n = 0$.

Оптимизация потенциалов для MgO была проведена при температуре 3500 К при постоянстве числа частиц, объема и температуры (*NVT* ансамбль). Температуру выбирали таким образом, чтобы обеспечить проведение моделирования в полностью жидком состоянии. Чтобы ускорить итеративную процедуру оптимизации параметров, была использована небольшая система из 512 атомов. Все этапы уравновешивания и стадии расчета были проведены в течение 20 пс. Первым этапом оптимизации является определение начальных параметров; они были взяты из литературы [78]. Используя параметры для пар Mg–Mg и Mg–O из [78] и фиксированные параметры (O–O и $q_O = -q_{Mg}$) из [76], можно получить хорошие результаты структуры жидкого MgO (g_{ij}). К сожалению, комбинирование параметров и числовой формы потенциалов, полученных из разных источников, привело к тому, что значение давления оказалось вне диапазона, соответствующего условиям эксперимента. Тем не менее, такой результат можно рассматривать как приемлемую отправную точку для процесса оптимизации.

Вторым этапом оптимизации была минимизация целевой функции χ^2 (см. уравнение 4.5). Исходный набор параметров был получен на предыдущем этапе. На каждом шаге итерации было выполнено моделирование классической МД с использованием ансамбля *NVT* для определения функций парной корреляции, из которых затем вычислено значение χ^2. Этот метод позволяет получить наилучшее соответствие структуры между *ab initio* и классическим МД-моделированием. Однако этот метод не учитывает такой важный термодинамический параметр, как давление. Поэтому необходимо было найти компромисс

между описанием структурных и термодинамических свойств (физическим давлением). При реализации метода минимизации было отмечено, что существует несколько наборов потенциальных параметров, которые дают очень близкие значения целевой функции (уравнение 4.5). С другой стороны, следует отметить, что эти разные наборы параметров не дают одинаковых значений давления. Таким образом, был выбран набор параметров, который соответствует ожидаемой структуре, полученной методом АМД, и в то же время имеет физически корректное давление (близкое к атмосферному). Для этого параметр C_{MgO} был скорректирован, чтобы получить баланс между хорошим описанием как структурных, так и физических свойств в *NVT*-условиях и физическими свойствами в *NPT*-условиях. Оптимизированный в настоящей работе набор параметров уравнения 4.1 представлен в Таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Оптимизированные параметры MgO потенциала BMH, использованные в данной работе (см. уравнение 4.1)

	q	A (эВ)	ρ (Å)	σ (Å)	C (эВ·Å^6)
Mg	1.2 *				
O	–1.2 *				
Mg–Mg		38868.5 **	0.2066 **	0.0 **	43.773 **
Mg–O		12655.4 **	0.2089 **	0.0 **	36.798 **
O–O		0.01015 *	0.2140 *	3.2678 *	5.0840 *

* Параметры из [76].
** Параметры, оптимизированные в настоящей работе.

Для выполнения всех расчетов методом классической молекулярной динамики использовался код LAMMPS [90]. Общее количество атомов при моделировании принимали равным 5832 (2916 атомов Mg и 2916 атомов O). Все расчеты были выполнены в ансамбле *NPT* при атмосферном давлении, за исключением расчетов, которые сравнивались с результатами *ab initio* (они были выполнены в ансамбле *NVT*). Уравнения движения были численно решены в рамках алгоритма Верле в форме скорости с использованием шага по времени 1 фс, как и в случае расчетов *ab initio*. Для твердого состояния исходной точкой был кристаллический MgO (структура NaCl / B1) при температуре 300 K. Моделирование этого состояния было выполнено в *NPT*-ансамбле в течение 100 пс на стадии релаксации и 200 пс на стадии расчета. После этого система подвергалась поэтапному нагреву с шагом в 500 K, за которым следовали те же этапы релаксации/расчета на каждом шаге. Нагрев продолжался до 3500 K (температура чуть выше температуры плавления). Для получения жидкого состояния систему сначала нагревали от

кристаллической структуры B1 при температуре 300 К до 4000 К. После того, как система полностью переходила в жидкое состояние, ее поэтапно охлаждали в *NPT*-условиях с температурным шагом 250 К с теми же этапами релаксации/расчета на каждом шаге, что и для твердого состояния. Охлаждение прекращали, когда наблюдалась частичная кристаллизация (2500 К).

На этапе расчета нами были получены различные свойства MgO. Для определения структуры была определена парциальная функция парной корреляции ($g_{ij}(r)$) (см. уравнение 4.2). Что касается динамических свойств, то коэффициенты самодиффузии Mg и O (D) были определены как наклон среднеквадратичного смещения (см. уравнение 4.4). Кроме того, плотность твердого и жидкого MgO была напрямую получена из расчетов, как обратный объем ячейки. С термодинамической точки зрения энтальпия непосредственно рассчитывается во время моделирования на основе положений и скоростей всех атомов:

$$H(T,P) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N} m_i \boldsymbol{v}_i^2 + \frac{1}{2}\sum_{i<j=1}^{N} u(r_{ij}) + P_{ext}V, \quad (4.6)$$

где P_{ext} – давление, оказываемое на виртуальную поверхность, внутри которой находятся атомы, V – объем ячейки. Поскольку абсолютное значение энтальпии не имеет физического смысла, то проводя расчеты при разных температурах, находили приращение энтальпии. Теплоемкость при постоянном давлении C_p рассчитывали как производную энтальпии по температуре:

$$C_p(T,P) = \left(\frac{\partial H(T,P)}{\partial T}\right)_P. \quad (4.7)$$

4.1.2. Валидация найденных параметров

Функции парной корреляции жидкого MgO при 3500 К представлены на Рисунке 4.1. Результаты расчетов для других температур (3000 К, 3250 К, 4000 К) представлены в Приложении В (Рисунок В.1). Первый интенсивный пик для пары Mg–O (оранжевая кривая на Рисунке 4.1) соответствует длине связи Mg–O. Полученное значение составляет 1.95 Å (АМД) и 2.01 Å (МД) без существенного изменения в диапазоне температур 3000–4000 К. Значение, полученное с помощью АМД, хорошо согласуется с литературными данными [91,92]. Хаскинс и др. [93] получили значение 2.0 Å при 3000 К, что близко к нашим результатам в пределах погрешности расчета. Однако при более глубоком анализе можно отметить, что кривая Mg–O, полученная с помощью классического МД, смещена в сторону больших расстояний, несмотря на то что параметры потенциала BMH были первоначально оптимизированы с использованием только исходных структурных данных ($g_{ij}(r)$) при 3500 К. Это, по-видимому, является следствием вышеупомянутой корректировки параметра взаимодействия Mg–O для соблюдения баланса

описания между расчетными структурными свойствами и экспериментальными физическими и термодинамическими данными. Для симметричных функций парной корреляции Mg–Mg и O–O наблюдается хорошее соответствие как положения, так и интенсивности пиков, полученных *ab initio* и классической МД.

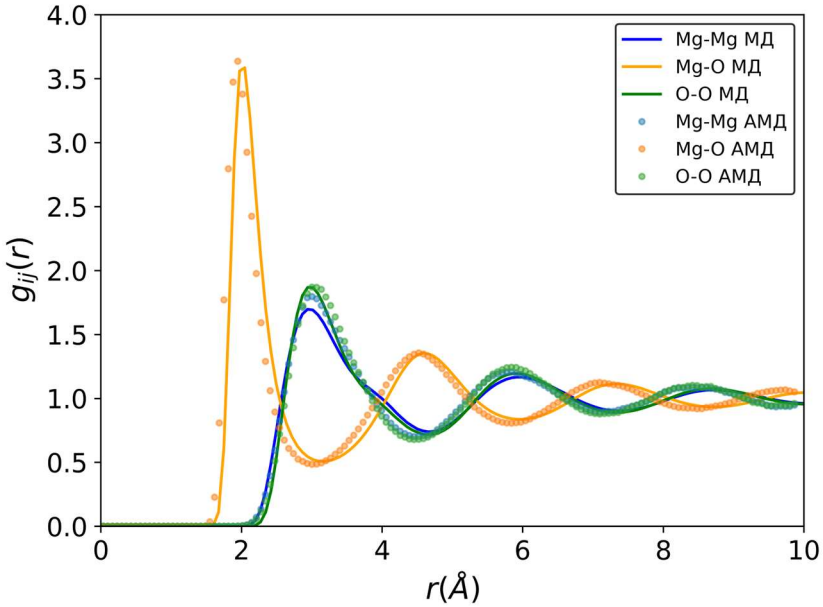


Рисунок 4.1 – Парно-корреляционные функции жидкого MgO при температуре 3500 K. Сплошные линии – моделирование методом классической молекулярной динамики (МД), символы – *ab initio* молекулярной динамики (АМД). Все расчеты проводились в *NVT*-ансамбле

Результаты для кристаллического MgO при 300 K и 3000 K представлены в Приложении B (Рисунок B.2). Для кристаллического MgO наблюдается больший сдвиг между классической МД и АМД для всех функций парной корреляции (Mg–O, Mg–Mg и O–O) по сравнению с результатами для жидкого MgO. Однако этот результат был ожидаемым, поскольку оптимизация параметров проводилась для MgO в жидком состоянии.

Для определения динамических свойств было рассчитано среднеквадратичное смещение частиц Mg и O для жидкого MgO при различных температурах (3000 K, 3250 K, 3500 K и 4000 K). Результаты представлены в Приложении B на Рисунке B.3. Как для атомов Mg, так и для атомов O была выявлена линейная зависимость в случае расчетов как АМД, так и классической МД. С помощью уравнения 4.4 были рассчитаны коэффициенты самодиффузии атомов Mg и O, приведенные в Таблице B.1 в Приложении B.

Коэффициенты самодиффузии как Mg, так и O, полученные с использованием классической МД (см. Таблицу B.1), больше, чем при использовании *ab initio* МД, и разница увеличивается с повышением температуры. Этот результат может быть объяснен различным количеством атомов во время моделирования (216 атомов для *ab initio* МД и 5832 атома для классического МД). Чтобы подтвердить эту гипотезу, нами было проведено дополнительное

моделирование классической МД для 216 атомов (см. Рисунок 4.2) при 3500 К. Как можно видеть, наклоны зависимостей среднеквадратичного смещения демонстрируют сходное поведение для *ab initio* и классического МД для атомов Mg и O. Это указывает на то, что коэффициенты самодиффузии также близки.

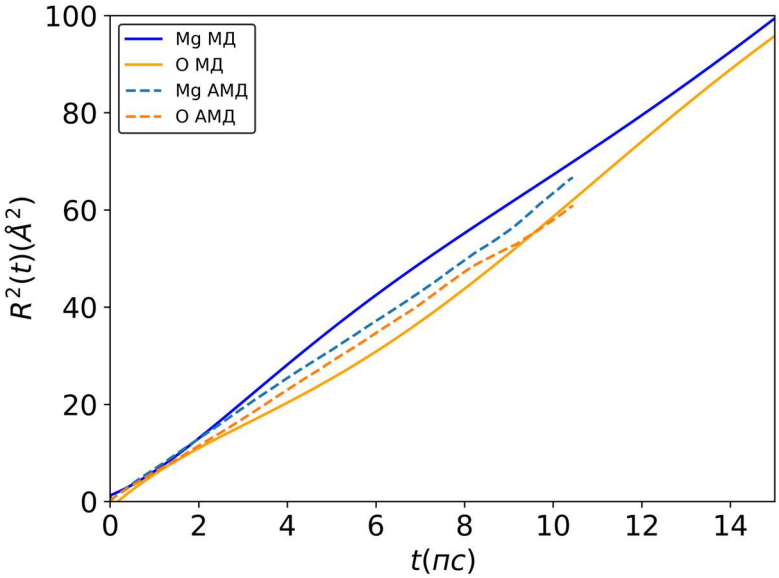


Рисунок 4.2 – Среднеквадратичное смещение атомов Mg и O при 3500 K; 216 атомов для моделирования АМД и 216 атомов для классического МД. Все расчеты были проведены в *NVT*-ансамбле

Сравнивая результаты моделирования в рамках настоящей работы с литературными данными, следует отметить отличное соответствие коэффициентов самодиффузии, полученных классической МД в этом исследовании и в работе Хаскинса и соавт. [93]. В работе Карки и соавт. [94] представлены только общие коэффициенты диффузии. Однако, опять же, результаты, полученные с помощью классического МД в этой работе, хорошо согласуются с данными, приведенными в [94].

Приращения энтальпии твердого и жидкого MgO были непосредственно получены на основе моделирования классической молекулярной динамики (см. уравнение 4.6). Результаты расчета ($H(T)$–$H(273)$) представлены на Рисунке 4.3. Рассчитанные значения приращения энтальпии, полученные методом классической МД для твердого MgO, находятся в хорошем согласии с имеющимися экспериментальными данными [95–100] вплоть до 2500 К (абсолютная разница не превышает 5 кДж/моль от комнатной температуры до 1500 К и достигает 5% при 2500 К [100]). Следует отметить, что литературные данные приращения энтальпии [96,98–100] были пересчитаны с $H(298)$ на $H(273)$ с использованием данных из справочника Гурвича с соавт. [101] для теплоемкости твердого MgO от 273 К до 298 К. При более высокой температуре (от 2500 К до 3000 К) результаты, приведенные в [101] и основанные на экстраполяции

низкотемпературных данных, отличаются примерно на 7% по сравнению с результатами настоящей работы. Кроме того, было выполнено моделирование *ab initio* МД при температуре 3000 К; полученное приращение энтальпии отличается на 8% от рассчитанного с помощью классической МД и на 3% от рекомендуемого в справочнике [101].

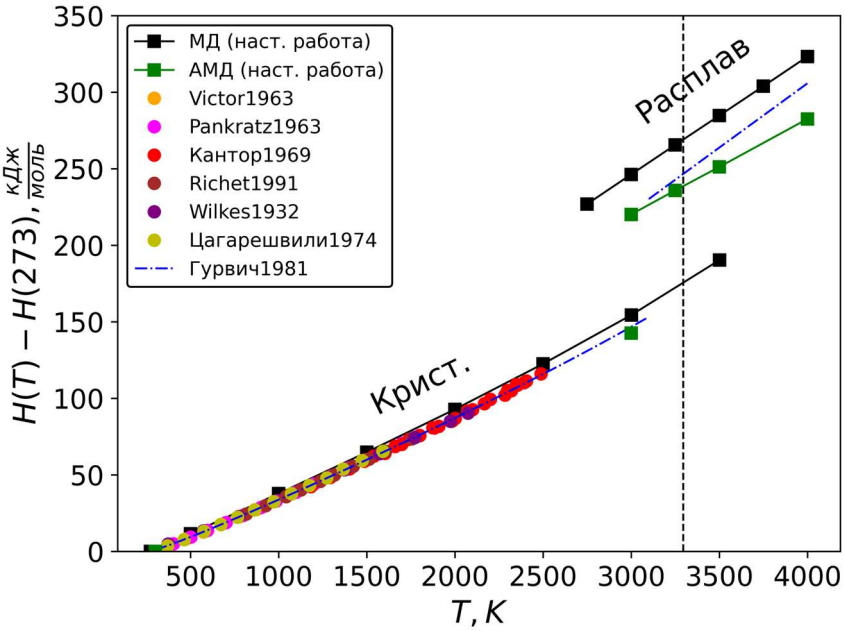


Рисунок 4.3 – Приращение энтальпии твердого и жидкого MgO в зависимости от температуры

Анализ результатов расчета приращения энтальпии жидкого MgO более сложен, поскольку какие-либо экспериментальные данные для сравнения отсутствуют. Для всех модельных расчетов приращение энтальпии линейно увеличивается с повышением температуры, но с разными наклонами. Например, разница между классической МД и АМД расчетами составляет 26 кДж/моль при 3000 К и 41 кДж/моль при 4000 К. Интересно отметить, что приращение энтальпии расплавленного MgO по оценке Гурвича с соавт. [101] лежит посередине между двумя кривыми: близко к результату АМД при 3000 К и становится ближе к классическому МД при 4000 К.

Еще одним термодинамическим свойством, полученным в результате моделирования методом классической молекулярной динамики, является теплоемкость при постоянном давлении. Результат был получен на основе рассчитанного приращения энтальпии (см. уравнение 4.7) и представлен на Рисунке В.4 в Приложении В. Наблюдается хорошее соответствие между значениями теплоемкости твердого MgO, полученными с помощью классического МД, экспериментальными данными и рассчитанными на основе данных о приращении энтальпии в диапазоне температур от 1000 до 1800 К [95–99,102]. Кроме того, мы обнаружили отличное согласие результатов расчета с данными Кантора и соавт. [100], которые являются самыми высокотемпературными экспериментальными данными (до 2500 К) для этого

вещества. Однако даже для температур, превышающих 2500 К вплоть до точки плавления, расхождения между данными МД и рекомендуемыми в справочнике [101] составляют менее 5%, что указывает на то, что значения, полученные с помощью моделирования классической МД, являются вполне разумными и приемлемыми для последующего использования. При температурах ниже 1000 К исходных данных было недостаточно для точного расчета теплоемкости на основе данных о приращении энтальпии.

Для MgO в жидком состоянии наблюдается огромный разброс данных. Следует отметить, что прямых экспериментальных исследований теплоемкости жидкого MgO не проводилось. Таким образом, в литературе можно найти только оценку [101] и значения, рассчитанные методами *ab initio* [93,103]. Как видно на Рисунке В.4 в Приложении В, результат, полученный методом классической МД в настоящей работе (1.91 Дж/(г·К)), хорошо согласуется с литературными данными [93,103] и всего на 8% ниже, чем теплоемкость из справочника [101] (2.08 Дж/(г·К)), что является хорошим результатом при отсутствии экспериментальных данных. В дополнение к значениям, приведенным в [101] и полученным *ab initio* методами [93,103], в литературе также были найдены оценки теплоемкости жидкого MgO, полученные по аддитивной схеме на основе экспериментальных данных о теплоемкости многокомпонентных оксидных стекол и жидкостей [104,105]. Оценочные значения составляют 2.47 Дж/(г·К) [104] и 2.34 Дж/(г·К) [105], что значительно превышает значение, полученное в настоящей работе методом классической МД (1.91 Дж/(г·К)). Однако, принимая во внимание, что это не прямые экспериментальные данные, можно сделать вывод, что рассчитанные значения теплоемкости жидкого MgO являются вполне приемлемыми.

Плотность твердого и жидкого MgO была рассчитана с помощью моделирования классической МД как величина, обратная объему ячейки. Результаты представлены на Рисунке 4.4 (черные квадраты). Как видно, для твердого состояния расчетные данные систематически занижены на 0.06 г/мл по сравнению с экспериментальными данными [106–108]; причем этот небольшой сдвиг практически постоянен даже при высокой температуре, близкой к температуре плавления. Для жидкого состояния в литературе нет экспериментальных данных, однако результаты наших расчетов можно сравнить с имеющимися расчетными данными из работ [91–93,103,109], большинство значений в которых приведено около 3000 К. Как можно видеть на Рисунке 4.4, плотность, полученная методом классической МД в настоящей работе, находится в хорошем согласии с данными [91–93,103,109]. Следует также отметить, что в двух работах [91,92] авторы рассчитывали плотность как твердого, так и жидкого MgO, и оба эти результата хорошо согласуются с полученными нами МД данными.

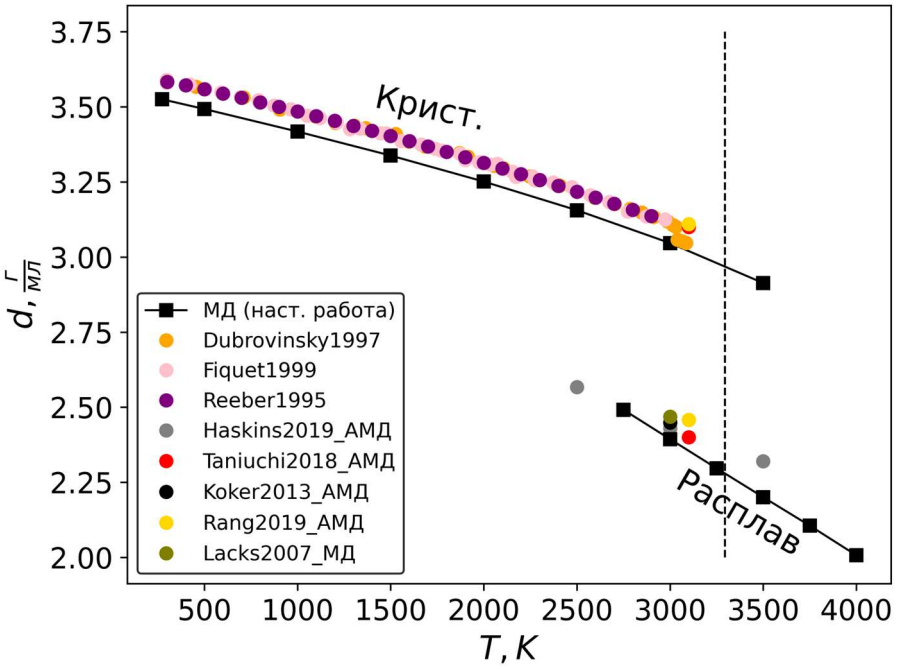


Рисунок 4.4 – Плотность твердого и жидкого MgO в зависимости от температуры

Таким образом, в результате проведенных расчетов получен новый, оптимизированный набор параметров потенциала Борна-Майера-Хаггинса для моделирования структурных, реологических и термодинамических свойств твердого и жидкого MgO. Объединение полученных результатов с параметрами для системы $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ [76] позволят оценить свойства фаз в трехкомпонентной системе $CaO–MgO–Al_2O_3$.

Результаты описанных выше расчетов опубликованы в [110].

4.2. Расчет структурных и физико-химических свойств стекол в исследуемых системах

Для проверки предсказательной способности молекулярно-динамических расчетов многокомпонентных стекол нами были рассчитаны различные структурные и физико-химические свойства исследуемых в настоящей работе стекол. Для описания межатомного взаимодействия (уравнение 4.1) был выбран потенциал Борна-Майера-Хаггинса, где параметр *D* принимали равным 0 для всех пар взаимодействия. Параметры для CaO, Al_2O_3 и TiO_2 были взяты из литературы [76], для MgO получены в настоящей работе (см. предыдущий раздел 4.1.1.2, Таблица 4.1). Для пар Ca–Mg, Ca–Al, Ca–Ti, Mg–Al, Mg–Ti и Al–Ti нами учитывался только кулоновский член в уравнении 4.1. Симуляции проводились в программном пакете LAMMPS [90]; общее количество атомов варьировалось от 9990 до 10007 в зависимости от состава стекла и приведено в Таблице Г.1 (Приложение Г). Все расчеты были выполнены в *NPT*-ансамбле при атмосферном давлении. Уравнения движения были численно решены в рамках алгоритма Верле

в формате скорости с использованием временного шага 1 фс, как и в случае расчетов для чистого MgO (см. раздел 4.1). Начальное расположение атомов было выбрано хаотично. Для всех составов стекол система сначала выдерживалась при 3000 К в течение 100 пс для полного расплавления, затем быстро охлаждалась (закалялась) до 300 К со скоростью 10^{11} К/с, выдерживалась при этой температуре в течение 100 пс для достижения равновесия (стадия релаксации), а затем в течение 200 пс реализовывалась стадия расчета свойств. Усреднение полученных свойств по времени на последней стадии давало оценки структурных и физико-химических свойств (все стадии реализовывались в *NPT*-ансамбле). После этого система подвергалась поэтапному нагреву с шагом в 200 К, за которым следовали те же этапы релаксации/расчета на каждом шаге. Нагрев продолжался до 2300 К. В случае изучения свойств расплавов система вначале выдерживалась при 3000 К в течение 100 пс, затем охлаждалась до необходимой температуры в течение 100 пс, выдерживалась при этой же температуре в течение 100 пс для достижения равновесия, а затем в течение 200 пс проходила стадия расчета свойств.

На этапе расчета свойств были определены структурные и физико-химические свойства стекол. С точки зрения структурной характеризации были определены функция парной корреляции ($g_{ij}(r)$) (см. уравнение 4.2) и координационное число атомов Ca, Mg, Al и Ti ($КЧ_{\alpha O}$). Для получения последнего проводили численное интегрирование функции парной корреляции до первого минимума (r_{min}):

$$КЧ_{\alpha O} = 4\,\pi\,\rho\,x_O\,\int_0^{r_{min}} r^2\,g_{\alpha O}(r)dr, \qquad (4.8)$$

где ρ – рассчитанная плотность, x_O – концентрация атомов O (N_O/N). Поскольку при расчете учитывались только ближайшие соседи (атомы кислорода), интегрирование проводили до первого минимума (r_{min}), соответствующей парциальной функции парной корреляции.

Из набора термодинамических параметров в настоящей работе были рассчитаны приращение энтальпии (уравнение 4.6), теплоемкость (уравнение 4.7), а также плотность (вычислялась напрямую как обратный объем системы при атмосферном давлении). В дополнение к приращению энтальпии нами также была рассчитана энтальпия образования из составляющих кристаллических оксидов. Для этого было проведено дополнительное моделирование для кристаллического CaO (структурный тип NaCl), Al_2O_3 (структурный тип корунда), MgO (структурный тип NaCl) и TiO_2 (структурный тип рутила) при 300 К с 10648, 7680, 10648 и 7986 атомами соответственно. Энтальпию образования из оксидов рассчитывали как разницу между энтальпией исследуемых стекол при 300 К и энтальпией составляющих их кристаллических оксидов с учетом мольной доли последних в стеклах.

5. Обсуждение результатов

В данной главе анализ и обсуждение полученных результатов рассмотрены по исследуемым системам (C12A7, CAT, CMA) для более удобного представления и восприятия информации.

5.1. Свойства аморфной фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (C12A7)

Кристаллическая фаза $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (минерал майенит) детально изучена как с точки зрения структуры [31,33,111,112], так и физико-химических свойств [29,34–36]. Что касается аморфной фазы C12A7, то в литературе имеется достаточный набор сведений о ее структурных [21,39,44,52] и реологических [21,44,52,53] свойствах. Из термодинамических свойств известна только плотность [21,52,53]. Нет никакой информации о теплоемкости и энтальпии образования аморфного C12A7. Таким образом, «отправной точкой» настоящего исследования стал именно образец стекла C12A7, поскольку, с одной стороны, результаты изучения его структурных и реологических свойств можно сравнить с литературными данными, продемонстрировать их воспроизводимость (что очень важно с точки зрения доказательства идентичности термодинамического состояния образцов стекол одинакового состава), а затем определить термодинамические свойства фаз, которые ранее не были изучены.

В следующем разделе кратко представлены основные результаты изучения структурных и реологических свойств C12A7; более подробно они описаны в разделах, посвященных результатам изучения трехкомпонентных стекол, граничным членом ряда которых является C12A7. Такой формат представления материала представляется нам более удобным для его восприятия и избежания повторов однотипного текста. В текущем разделе более подробно описаны только термодинамические свойства этого стекла.

5.1.1. Структурные и реологические свойства. Плотность

В настоящей работе структурные свойства аморфного C12A7 были изучены с помощью Al K-edge и Ca K-edge XANES-спектроскопии. Полученные спектры приведены в разделах 5.2.1 и 5.3.1 (Рисунки 5.8.а, 5.8.б, 5.9, 5.20 и 5.21). Результаты определения структурных свойств стекла C12A7 согласуются с литературными данными [21,44]: алюминий имеет четырехкоординационное окружение, а КЧ кальция варьируется между 6 и 7.

Температура стеклования образа C12A7, полученная в настоящей работе методом ДСК (T_g = 1120 К), вполне согласуется с литературными данными: 1112 К [44], 1117.5 К [52], 1128 К [21].

Вязкость стекла состава C12A7 в окрестности температуры стеклования ранее изучалась и представлена в литературе [53]. Используя эти данные, а также полученные нами экспериментальные значения вязкости стекол в системе CAT, в настоящей работе была построена модель Фогеля-Фулчера-Таммана (VFT). Подробные результаты этой работы представлены ниже в пункте 5.2.3.2.

Плотность аморфного образца C12A7 измерена методом Архимеда; результаты представлены в разделах 5.2.2.3 и 5.3.2.3 (Таблицы 5.10 и 5.15). Экспериментально определенное значение плотности стекла C12A7 (d = 2.919 г/мл) хорошо согласуется с литературными значениями (2.909 г/мл [52] и 2.905 г/мл [53]). Однако в другой статье этих же авторов [21] плотность, по-видимому, сильно занижена (d = 2.657 г/мл). Происхождение этой большой разницы неизвестно, но мы предполагаем, что в статье [21] столбец плотности (Таблица 1) является опечаткой, поскольку детали синтеза стекла в обеих статьях одинаковы. Интересно также отметить, что мы обнаружили близкие значения плотности стекла, измеренные нами, с литературными данными в четырехкомпонентной системе $CaO–MgO–Al_2O_3–SiO_2$ при малом (~4 мол.%) содержании SiO_2 [113].

Помимо этого, в литературе имеется значение рентгеновской плотности кристаллической фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (минерал майенит), которая составляет 2.678 г/мл [28]. Интересно отметить, что полученная нами экспериментально определенная плотность стекла C12A7 оказалась на ~8% выше плотности соответствующего кристалла. Данное поведение ($d_{ст} > d_{кр}$) является нетипичным, однако похожая зависимость была найдена в литературе для образца стекла $ZnSiO_3$ [114]. Применительно к исследованному стеклу C12A7 можно предположить, что полученная зависимость может быть объяснена тем, что в структуре кристаллической фазы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ присутствуют большие полости, как заполненные атомами O, так и пустые [28,29] (см. Рисунок 2.5). В стекле же C12A7 таких полостей уже нет, вследствие чего объем уменьшается (то есть плотность увеличивается).

5.1.2. Термодинамические свойства

5.1.2.1. Изобарная теплоемкость

Изобарная теплоемкость образца C12A7 экспериментально измерена двумя независимыми методами: методом низкотемпературной адиабатической калориметрии и ДСК. Результаты представлены на Рисунке 5.1, численные значения приведены в Приложении А (Таблица А.2). В процессе нагревания от 10 до 360 К (адиабатические измерения) и от 380 до 830 К (ДСК) температурная зависимость теплоемкости плавно возрастает с ростом температуры; никакие фазовые переходы в данных температурных интервалах не выявлены. При температуре ниже 12 К теплоемкость стремится к нулю.

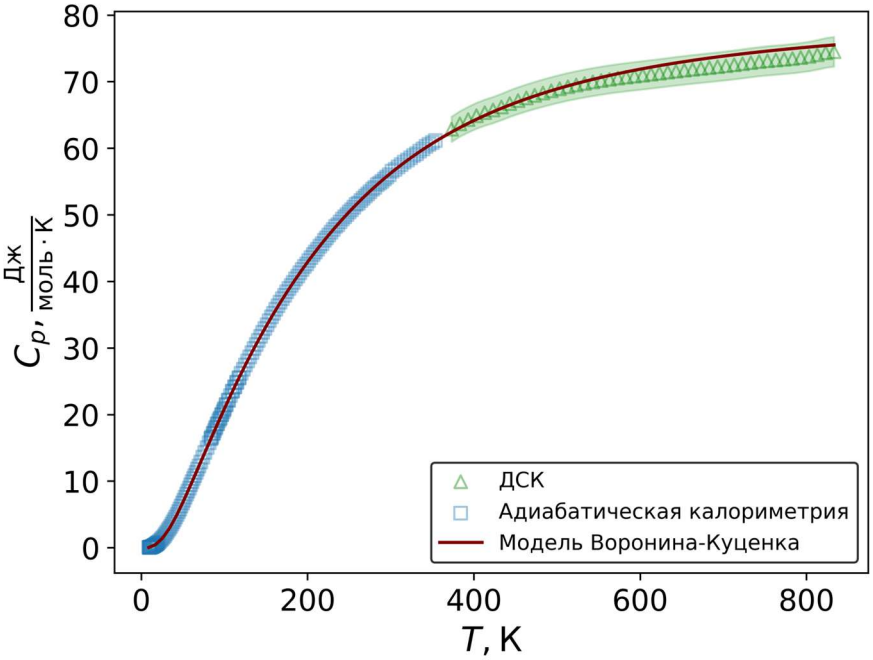


Рисунок 5.1 – Результаты измерения теплоемкости стекла C12A7 методами адиабатической калориметрии и ДСК

Из Рисунка 5.1 видно, что данные, полученные методами низкотемпературной адиабатической калориметрии и ДСК, находятся в полном согласии друг с другом. Этот факт можно рассматривать как косвенное подтверждение корректности данных, полученных обоими методами. Полученные экспериментальные данные были описаны совместно с помощью комбинации функций Планка-Эйнштейна (модель Воронина-Куценка [67]). Процедура оптимизации и необходимые формулы представлены в пункте 3.5.1.1. В результате оптимизационной процедуры были получены параметры α_i и θ_i, которые представлены в Таблице 5.1. Все параметры являются статистически значимыми, их значения даны с

избыточным количеством значащих цифр для возможности корректного воспроизведения результатов эксперимента.

Таблица 5.1 – Параметры модели Воронина-Куценка для образца стекла C12A7

Параметр	Значение	Параметр	Значение	Параметр	Значение
α_1	0.048 ± 0.002	α_3	0.785 ± 0.015	α_5	0.944 ± 0.026
θ_1, К	71 ± 1	θ_3, К	268 ± 5	θ_5, К	1115 ± 19
α_2	0.225 ± 0.013	α_4	1.205 ± 0.017		
θ_2, К	140 ± 3	θ_4, К	549 ± 10		

Стандартные термодинамические функции (C_p, $S^o(T) - S^o(0)$, $H^o(T) - H^o(0)$) стекла C12A7, рассчитанные с использованием уравнений 3.2–3.4 и параметров из Таблицы 5.1, представлены в Таблице 5.2.

Таблица 5.2 – Стандартные термодинамические функции стекла C12A7

T, К	C_p, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль·К}}$	$H^o(T) - H^o(0)$, $\frac{\text{кДж}}{\text{моль}}$	$S^o(T) - S^o(0)$, $\frac{\text{Дж}}{\text{моль·К}}$
10	0.05	0.0	0.01
20	0.72	0.0	0.21
30	2.16	0.02	0.75
40	4.24	0.05	1.64
50	6.80	0.1	2.85
100	20.88	0.8	11.89
150	33.21	2.16	22.78
200	42.90	4.07	33.72
250	50.43	6.41	44.13
298.15	56.06 ± 0.11	8.98 ± 0.02	53.52 ± 0.18
300	56.25	9.09	53.87
350	60.72	12.02	62.89
400	64.15	15.14	71.23
450	66.82	18.42	78.95
500	68.90	21.81	86.1
550	70.55	25.30	92.75
600	71.87	28.86	98.94
650	72.94	32.48	104.7

Продолжение таблицы 5.2

700	73.82	36.15	110.2
750	74.55	39.86	115.3
800	75.16	43.61	120.1
850	75.68	47.38	124.7

Разница между измеренными и рассчитанными значениями теплоемкостями для стекла C12A7 приведена на Рисунке 5.2. Видно, что описание низкотемпературных данных адиабатической калориметрии (синие квадратики) почти для всех точек меньше 0.4% для $T > 50$ K, и составляет около 1% для температурного интервала от 10 до 50 K. Как и в случае модельного стекла Ca40.10, мы считаем, что параметры модели Воронина-Куценка позволяют адекватно описать низкотемпературные экспериментальные данные. Также полученные параметры описывают высокотемпературную теплоемкость (370–830 K), полученную методом ДСК в данной работе (зеленые треугольники), в пределах ошибки эксперимента (3%).

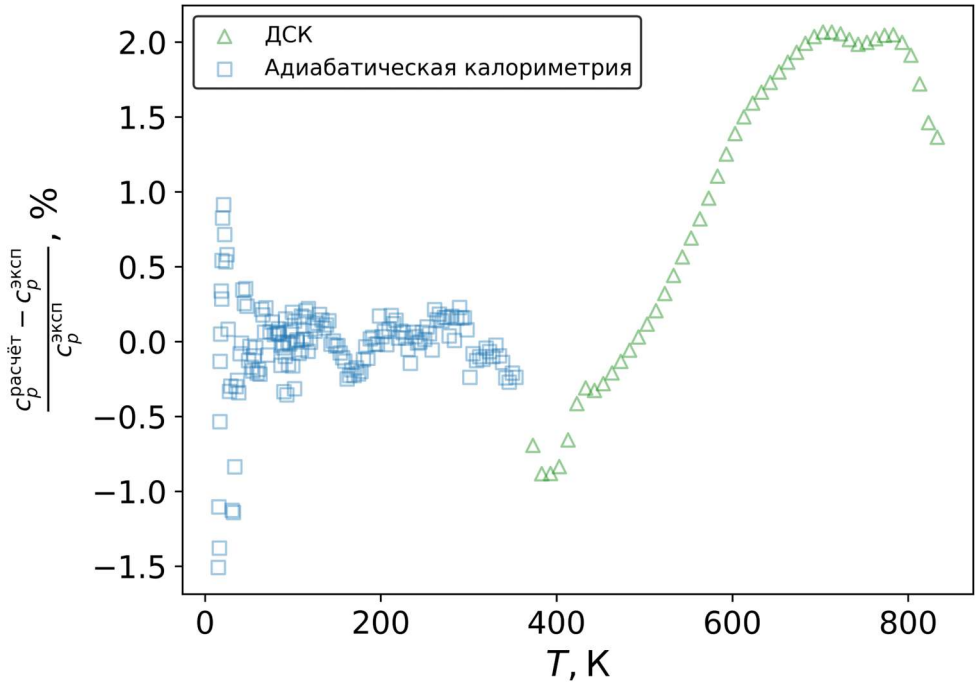


Рисунок 5.2 – Разница между значениями теплоемкости стекла C12A7, измеренными экспериментально и рассчитанными по модели Воронина-Куценка с использованием параметров из Таблицы 5.1

В литературе представлены результаты измерения низкотемпературной теплоемкости кристаллического аналога образца C12A7 методом адиабатической калориметрии в диапазоне температур 50–300 K [34]. Абсолютная разница (в Дж/(моль·К)) теплоемкости для аморфного и кристаллического образца C12A7 ($C_{p,ст} - C_{p,кр}$) представлена на Рисунке 5.3. График представляет собой разницу значений $C_p(T)$, рассчитанных из уравнения 3.2 с параметрами из Таблицы 5.1 для

аморфного образца C12A7 и приведенных в литературе для кристаллического образца C12A7 [34]. Как видно из Рисунка 5.3, теплоемкость стекла ниже теплоемкости кристаллической фазы. Относительное отклонение составляет менее 4.2%, но это различие является статистически значимым, учитывая заявленную экспериментальную погрешность 0.2% для кристалла и 0.4% как погрешность аппроксимации с помощью комбинации функций Планка-Эйнштейна. Это нетипичное поведение, тем не менее, аналогичная зависимость наблюдалась для образца $CaAl_2Si_2O_8$ [49], который по ряду характеристик аналогичен образцу C12A7, а также для некоторых других объектов, такие как селен [115] и диэтилфталат [116]. Однако при формулировке заключений следует обратить внимание на тот факт, что в работе Кинг [34] был использован тот же образец стекла C12A7, что и в работе Кофлин [36] в экспериментах по измерению теплоты растворения, при этом на самом деле, возможно, ему приписывается иной состав. Если принять, что реальный состав образца C12A7 в этих экспериментах был $Ca_{12}Al_{14}O_{33.46}$ (см. раздел 5.1.2.2), значения теплоемкости кристаллического C12A7 в расчете на моль оказываются другим.

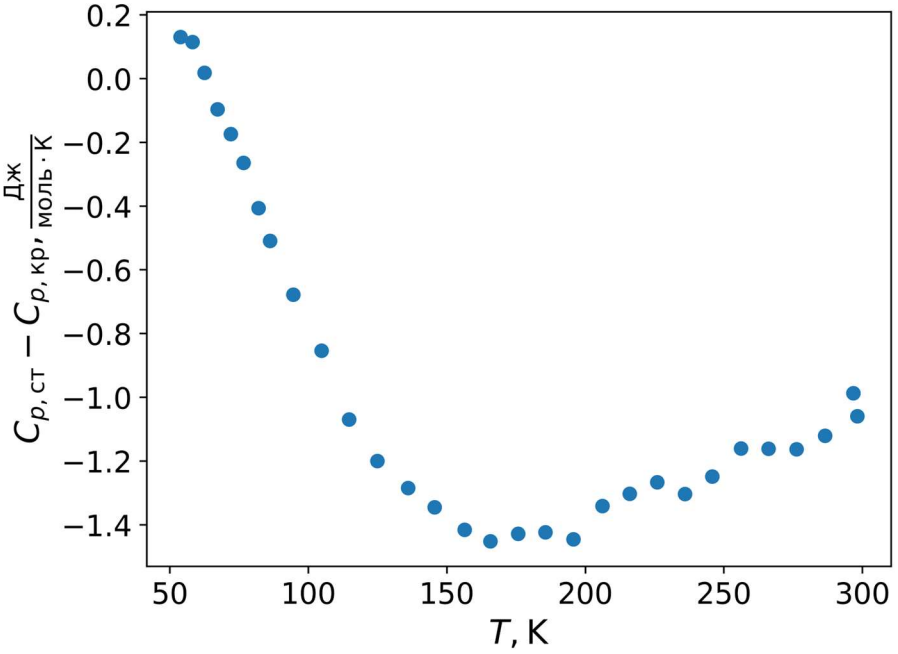


Рисунок 5.3– Разность мольной низкотемпературной теплоемкости стекла C12A7 и фазы того же состава в кристаллической форме в зависимости от температуры

В литературе, посвященной термодинамическим свойствам фаз бинарной системы $CaO–Al_2O_3$, представлены результаты экспериментального исследования низкотемпературной теплоемкости стекла состава $Ca_3Al_2O_6$ (C3A) [47]. Сравнение теплоемкости аморфных фаз C3A и C12A7 представлено на Рисунке 5.4. Видно, что при низких температурах теплоемкости очень близки; однако при повышении температуры разница между значениями $C_p(T)$ становится более

заметной. Это связано с увеличением вклада Al_2O_3 в теплоемкость стекол с повышением температуры.

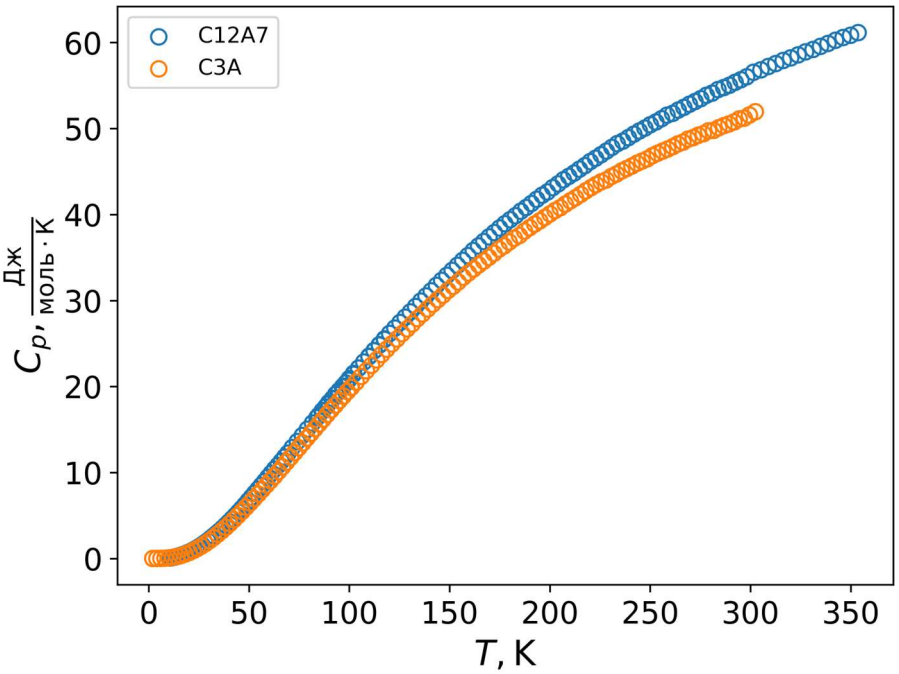


Рисунок 5.4 – Теплоемкость (Дж/(моль·К)) стекол C12A7 (наст. раб.) и C3A ([47])

При анализе низкотемпературного участка $C_p(T)$ видно, что на зависимости C_p/T^3 от T наблюдается калориметрический бозонный пик (максимум при примерно 18 К) (Рисунок 5.5). Возможная причина, по которой существует этот пик, заключается во влиянии термической истории на теплоемкость при очень низких температурах. Как было показано в работе [73], теплоемкость закаленного стекла $CaMgSi_2O_6$ при температуре 10 К на 50% выше, чем у отожженного. При сопоставлении кривых $C_p/T^3 = f(T)$ для двух стекол системы $CaO–Al_2O_3$ мы наблюдаем примерно одинаковую картину для C12A7 и C3A [47]. Причина этого в использовании одинаковой методики синтеза стекла (и что особенно важно – одинаковые очень высокие скорости охлаждения). Такое же поведение было обнаружено и для стекол в родственной системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ [47,49]. Отсюда следует очень важный вывод с точки зрения возможности термодинамического описания таких стекол: методика их получения такова, что изучаемые образцы представляют собой переохлажденную жидкость, т.е. метастабильное состояние вещества, для которого может быть в полной мере использован аппарат равновесной термодинамики.

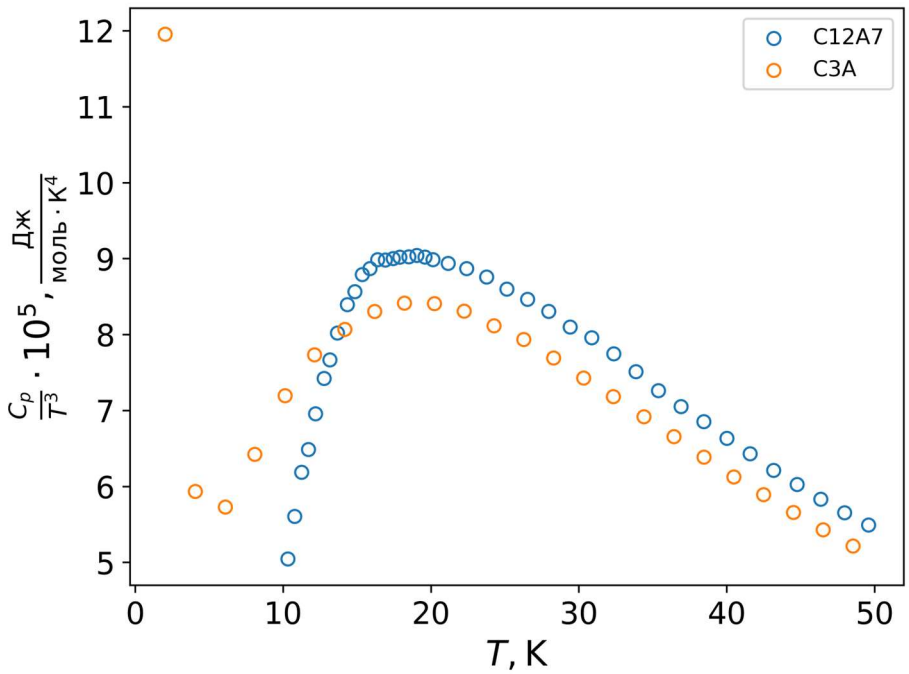


Рисунок 5.5 – Отклонения теплоемкости стекол от закона кубов Дебая. Символами разного цвета обозначены теплоемкости C3A (○) [47] и C12A7 (○) (настоящая работа)

Ранее, при отработке методологии исследования на примере стекла Ca40.10 было показано, что предложенная в работе [47] инкрементная схема оценки теплоемкости стекол в системе $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ позволяет получать оценки $C_p(T)$, в пределах погрешности согласующиеся с экспериментом. Результаты сравнения измеренной и расчетной теплоемкости стекла C12A7 с использованием этого метода представлены в Таблице 5.3. Анализируя приведенные значения, следует сделать вывод, что для стекол, не содержащих SiO_2, оценки теплоемкости несколько хуже: наблюдаемые отклонения являются случайными, но превышают значение экспериментальной погрешности. То есть, их целесообразно использовать именно как оценочные величины, проводя экспериментальные исследования при решении задач, которые требуют наличия данных более высокой точности.

Таблица 5.3 – Сравнение сглаженных экспериментальных значений теплоемкости C12A7 и полученных с помощью инкрементной схемы [47] (ε – относительная разница в процентах)

T, K	C_p (по 3.2)	C_p (инкрем)	ε, %	T, K	C_p (по 3.2)	C_p (инкрем)	ε, %
	Дж/(моль K)				Дж/(моль K)		
50	6.80	6.608	2.8	200	42.90	42.96	–0.1
100	20.88	21.08	–1.0	250	50.43	48.84	3.1
150	33.21	33.38	–0.5	300	56.25	56.16	0.2

5.1.2.2. Энтальпия образования из оксидов

В настоящей работе энтальпия образования из оксидов стекла C12A7 при T_{ref} = 298.15 K была определена с помощью двух экспериментальных методов: калориметрии сброса и растворения и калориметрии сброса (без растворения, т.е. в пустую ячейку).

В случае калориметрии сброса и растворения было проведено 11 сбросов данного образца в свинцово-боратный расплав. Все исходные данные экспериментов (масса образца, масса растворителя, номер сброса, температура комнаты, температура калориметра, количество растворителя, энтальпия растворения для каждого сброса) обобщены и перечислены в Приложении Б (Таблица Б.2).

Чтобы убедиться в том, что в течение всей серии экспериментов сбросы проводились в бесконечно разбавленный раствор, были построены зависимости энтальпии растворения образца стекла C12A7 от мольной доли растворенного образца для каждой серии экспериментов (Рисунок 5.6). Как видно из рисунка, какая-либо явная зависимость отсутствует, что позволило усреднить все полученные значения. В результате была определена энтальпия растворения стекла C12A7 в свинцово-боратном расплаве при 1073 K, равная 23.7 ± 1.1 кДж/моль.

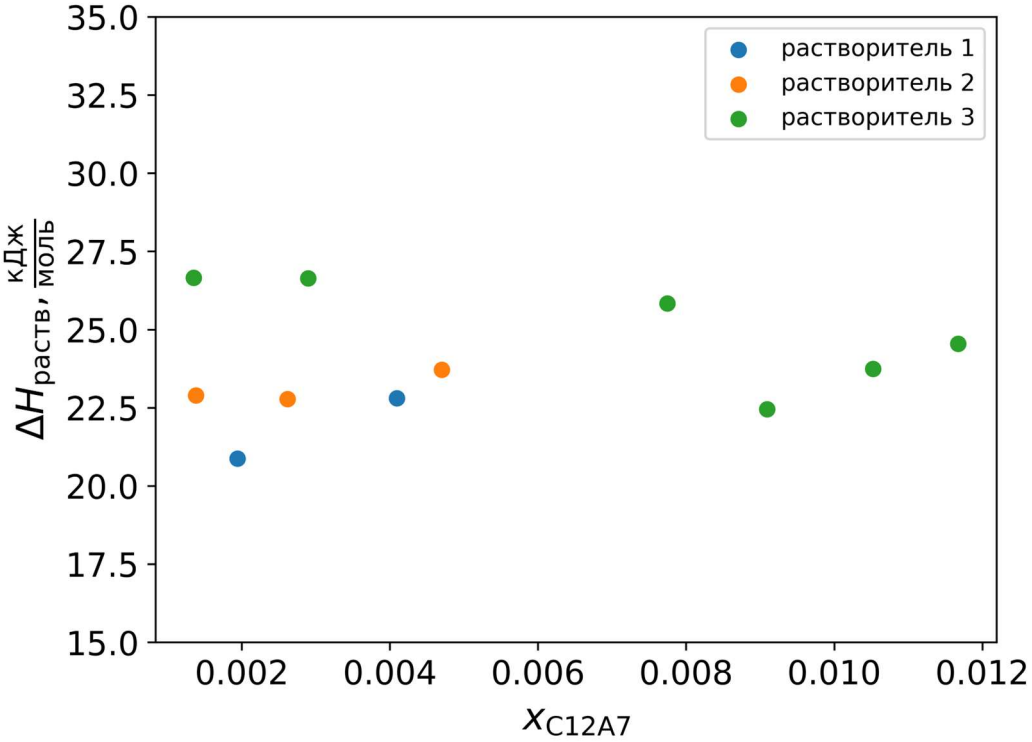


Рисунок 5.6 – Зависимость энтальпии растворения стекла C12A7 от мольной доли растворенного образца в расплаве бората свинца при 1073 K.

Термохимический цикл для расчета энтальпии образования из оксидов стекла C12A7 приведен в Таблице 5.4. Кроме того, в ней также представлены усредненные значения энтальпии

растворения в расплаве бората свинца при 1073 К образца C12A7 и литературные данные для CaO [117] и Al_2O_3 [74]. Следует отметить, что один сброс образца C12A7 (строка 8, Таблица Б.2 в Приложении Б) был исключен из расчетов из-за относительной избыточной массы образца (20.81 мг). Это сделано для того, чтобы избежать появления любой систематической ошибки в результирующих значениях тепловых эффектов из-за различного поглощения тепла при попадании в горячую зону калориметра.

Таблица 5.4 – Термохимический цикл для расчета энтальпии образования из оксидов стекла C12A7 методом калориметрии сброса и растворения

$CaO_{(кр,\ 298.15)} \rightarrow CaO_{(раств,\ 1073)}$	$\Delta H_1 = -7.08 \pm 2.31$ кДж/моль [117]
$\alpha\text{-}Al_2O_{3\ (кр,\ 298.15)} \rightarrow Al_2O_{3\ (раств,\ 1073)}$	$\Delta H_2 = 120.12 \pm 0.17$ кДж/моль [74]
$(CaO)_{0.632}(Al_2O_3)_{0.368\ (ст,\ 298.15)} \rightarrow (CaO)_{0.632}(Al_2O_3)_{0.368\ (раств,\ 1073)}$	$\Delta H_3 = 23.7 \pm 1.1$ кДж/моль [наст. раб.]
$0.632CaO_{(кр,\ 298.15)} + 0.368Al_2O_{3\ (кр,\ 298.15)} \rightarrow (CaO)_{0.632}(Al_2O_3)_{0.368\ (ст,\ 298.15)}$	$\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7, ст)$ *
$\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7, ст) = 0.632\Delta H_1 + 0.368\Delta H_2 - \Delta H_3 = 16.0 \pm 1.8$ кДж/моль	

* Результат был получен при использовании целевого состава стекла C12A7 (см. Таблицу 3.2.а). Учет состава, определенного с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (Таблица 3.2.а), приводит к изменению $\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7, ст)$ на 0.1 кДж/моль.

Второй метод определения энтальпии образования из оксидов стекла C12A7 – калориметрия сброса (без растворения) при температурах 1271 К и 1371 К с использованием калориметра SETARAM MHTC96 (S-тип). Измеренные тепловые эффекты приведены в Таблице 5.5. Для двух температур 1271 К и 1371 К – первое значение соответствует суммарной энтальпии кристаллизации при выбранной температуре и охлаждения ($H^o_{кр}(T) - H^o_{ст}(298.15)$), а второе значение – приращению энтальпии кристаллического соединения ($H^o_{кр}(T) - H^o_{кр}(298.15)$). Рентгенофазовый анализ порошка после второго сброса показал (Рисунок 5.7), что все образцы соответствуют чистому кристаллическому $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (майениту).

Таблица 5.5 – Измеренные тепловые эффекты опытов по калориметрии сброса для образца C12A7 и рассчитанная энтальпия кристаллизации стекла C12A7 при 298.15 К

T, К	$H^o_{кр}(T) - H^o_{ст}(298.15)$	$H^o_{кр}(T) - H^o_{кр}(298.15)$	$H^o_{ст}(298.15) - H^o_{кр}(298.15)$
	кДж/моль		
1271	57.6 ± 1.6	72.0 ± 1.4	14.4 ± 2.1
1371	65.4 ± 1.7	79.4 ± 1.4	14.0 ± 2.2

По результатам двух отдельных измерений (при разных температурах) было рассчитано среднее значение, и для процесса кристаллизации стекла C12A7 при температуре 298.15 К получено значение 14.2 ± 2.2 кДж/моль.

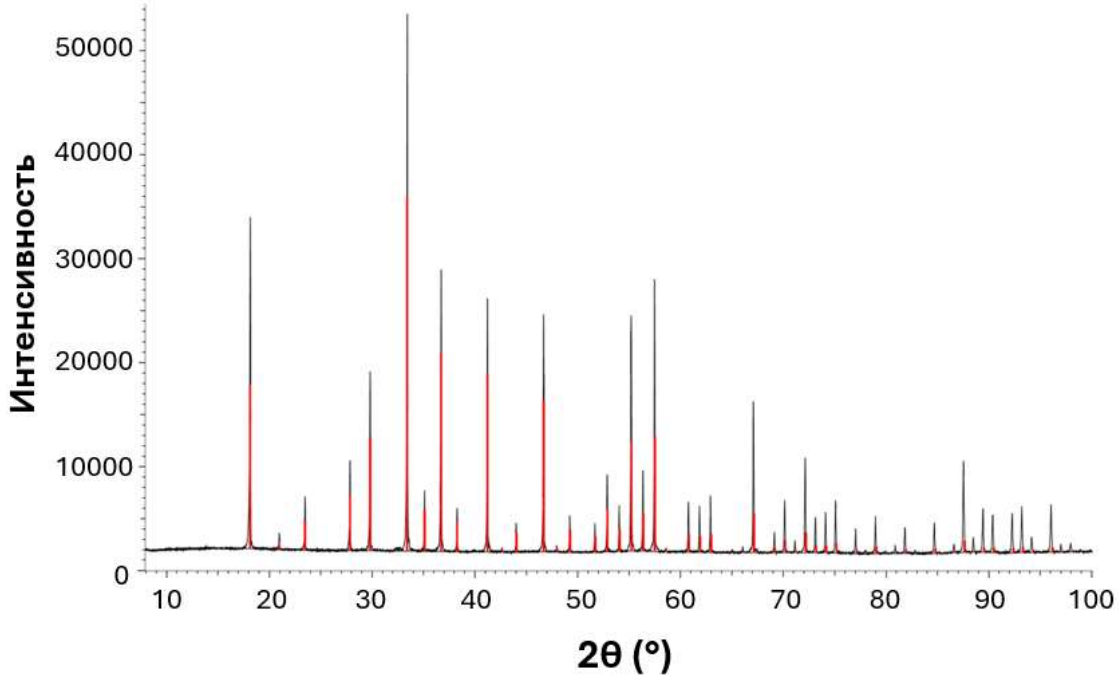


Рисунок 5.7 – Данные порошкового рентгенофазового анализа после второго сброса стекла C12A7, полученные с помощью калориметрии сброса. Все пики соответствуют кристаллическому майениту $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (из базы данных PDF 04-015-0818)

Для расчета энтальпии образования из оксидов образца стекла C12A7 использован термохимический цикл, представленный в Таблице 5.6. В литературе для кристаллического C12A7 приведено два разных значения энтальпии образования из оксидов: –2.3 ± 0.5 кДж/моль [29] и –4.18 ± 0.59 кДж/моль [36]. Нами при последующих расчетах было использовано значение –2.3 ± 0.5 кДж/моль [29]. Основанием для такого выбора является сомнение в корректности состава образца, указанного Кофлин с соавт. [36]. В работе Трофимлюк с соавт. [29] были проведены высокотемпературные эксперименты по калориметрии растворения для серии нестехиометричных по кислороду образцов $Ca_{12}Al_{14}O_{33\pm\delta}$ и показано, что значение –4.2 ± 0.2 кДж/моль для соединения состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33.46}$ близко к –4.18 ± 0.59 кДж/моль, полученному при измерении энтальпии растворения в работе [36]. Таким образом, был сделан вывод, что Кофлин и его коллеги [36] использовали в измерениях образец C12A7 с избыточным содержанием кислорода.

Таблица 5.6 – Термохимический цикл для расчета энтальпии образования из оксидов стекла C12A7 по результатам измерений, полученных методом калориметрии сброса

$0.632CaO_{(кр,\ 298.15)} + 0.368Al_2O_{3\ (кр,\ 298.15)} \rightarrow (CaO)_{0.632}(Al_2O_3)_{0.368\ (кр,\ 298.15)}$	$\Delta H_1 = -2.3 \pm 0.5$ кДж/моль [29]
$(CaO)_{0.632}(Al_2O_3)_{0.368\ (кр,\ 298.15)} \rightarrow (CaO)_{0.632}(Al_2O_3)_{0.368\ (ст,\ 298.15)}$	$\Delta H_2 = 14.2 \pm 2.2$ кДж/моль [эта работа] *
$0.632CaO_{(кр,\ 298.15)} + 0.368Al_2O_{3\ (кр,\ 298.15)} \rightarrow (CaO)_{0.632}(Al_2O_3)_{0.368\ (ст,\ 298.15)}$	$\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7, ст)$ *
$\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7, ст) = \Delta H_1 + \Delta H_2 = 11.9 \pm 2.3$ кДж/моль	

* Результат получен при использовании целевого состава стекла C12A7 (см. Таблицу 3.2.а).

Таким образом, в настоящей работе были использованы два независимых экспериментальных метода для расчета энтальпии образования из оксидов стекла C12A7 при температуре 298.15 К ($\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7, ст)$): калориметрия сброса и растворения и калориметрия сброса. Полученные результаты составляют 16.0 ± 1.8 кДж/моль и 11.9 ± 2.3 кДж/моль соответственно. Значения различаются, но перекрываются на верхнем и нижнем пределах погрешностей, на основании чего можно заключить, что полученные данные являются вполне надежными. При этом мы считаем, что более надежными являются результаты измерений, полученных методом калориметрии сброса и растворения. «Узким» местом схемы, основанной на результатах калориметрии сброса в пустую ячейку, является допущение о 100% кристалличности образца после первого и второго сбросов. Так как вывод о степени кристалличности делался на основании РФА, чувствительность которого по отношению к примесным фазам составляет не лучше 2–3%, наличие малого количества аморфной фазы могло повлиять на значения тепловых эффектов.

Сравнивая энтальпии образования из оксидов кристаллического (–2.3 ± 0.5 кДж/моль [29]) и аморфного образца C12A7 при 298.15 К, можно отметить, что они имеют разные знаки: отрицательная для кристаллической и положительный для аморфной. Этот результат полностью согласуется с общими представлениями об аморфном состоянии вещества.

Используя литературные данные $S°(298.15)$ для CaO (31.1 Дж/(моль·К) [101]), Al_2O_3 (50.92 Дж/(моль·К) [101]), C12A7(кр) (54.99± 0.33 Дж/(моль·К) [34]), данные $\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7, кр)$ (–2.3 ± 0.5 кДж/моль [29]), а также полученные в настоящей работе $S°(298.15)$ для C12A7(ст) (53.52 ± 0.18 Дж/(моль·К), Таблица 5.2) и $\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7, ст)$ (16.0 ± 1.8 кДж/моль, Таблица 5.4), нами была рассчитана энергия Гиббса образования из оксидов кристаллического и аморфного C12A7 (–7.2 ± 0.5 кДж/моль и 11.5 ± 1.8 кДж/моль соответственно). С учетом этих данных разность энергий Гиббса аморфного C12A7 и

кристаллического аналога составляет 18.7± 1.9 кДж/моль, что косвенно объясняет, почему стекло C12A7 возможно синтезировать только при высоких скоростях охлаждения из расплава.

5.1.3. Основные результаты исследования структурных и физико-химических свойств стекла C12A7

Подводя итоги изложенного выше, можно отметить, что в результате комплексного исследования стекла состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ показано, что локальное окружение атомов Ca и Al, температура стеклования, а также плотность стекла состава C12A7 совпадают с литературными данными [21,44,52,53]. В рамках настоящей работы впервые измерены термодинамические свойства этого стекла – изобарная теплоемкость и энтальпия образования из оксидов. При этом каждое свойство измерено двумя методами, что существенно повышает надежность полученных данных (согласно рекомендации ИЮПАК, термодинамические данные, полученные одним методом в одном научном коллективе, считаются предварительными). Изобарная теплоемкость в широком интервале температур исследована с использованием двух независимых экспериментальных методов (адиабатической калориметрией и ДСК), результаты которых согласуются и дополняют друг друга. Энтальпия образования из оксидов также получена двумя методами (калориметрией сброса и растворения и калориметрией сброса) с использованием разных термохимических циклов. Полученные результаты совпадают в пределах ошибок эксперимента, что является основанием для вывода о надежности рекомендуемых термодинамических свойств.

Результаты изучения стекла состава C12A7 представлены в работах [66,118–124].

5.2. Свойства стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ (CAT)

В трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ при изучении структурных и физико-химических свойств стекол варьировали:

(а) содержание TiO_2 при CaO/Al_2O_3 =12/7;

(б) состав стекла, изменяя число n в формульной единице C12A(7-n/2)T(n);

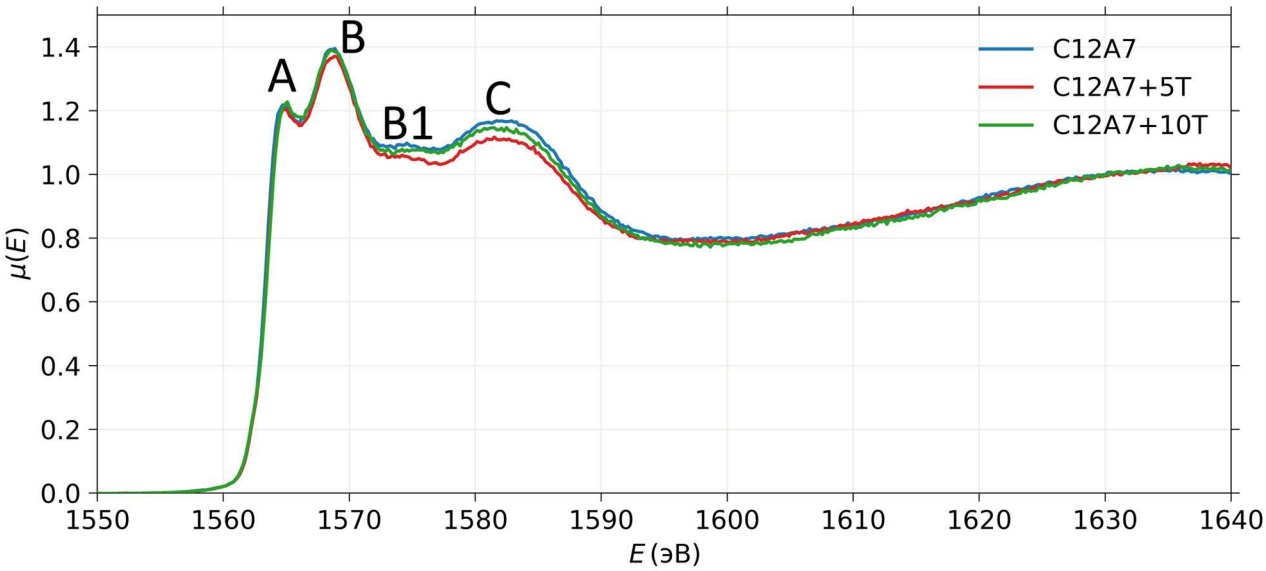
(в) соотношение CaO/Al_2O_3 при приблизительно фиксированном количестве TiO_2.

Образцы серии (а) обозначены далее, как C12A7, C12A7+5T, C12A7+7T и C12A7+10T (без добавок оксида титана и с добавками 5, 7 и 10 масс.% TiO_2; серии (б), как C12A7, C12A6.5T1 и C12A6T2 (то есть стекло C12A7 и замещенные в нем 1 и 2 атома Al на Ti). Образцы серии (в) обозначены как C3A+10T, C12A6T2, C12A7+10T и Eut-CA-CT.

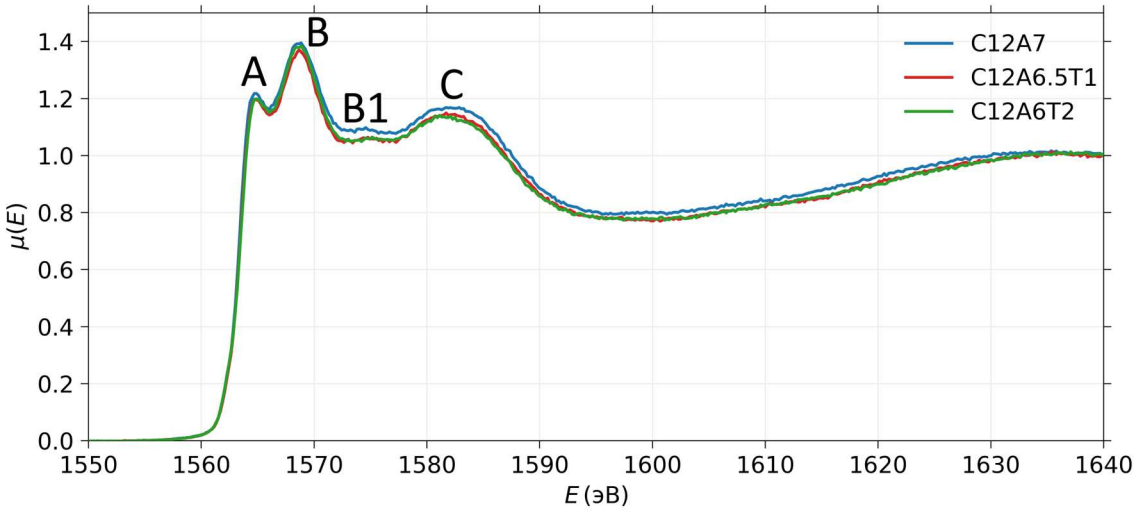
5.2.1. Структурные свойства

5.2.1.1. Локальное окружение Al

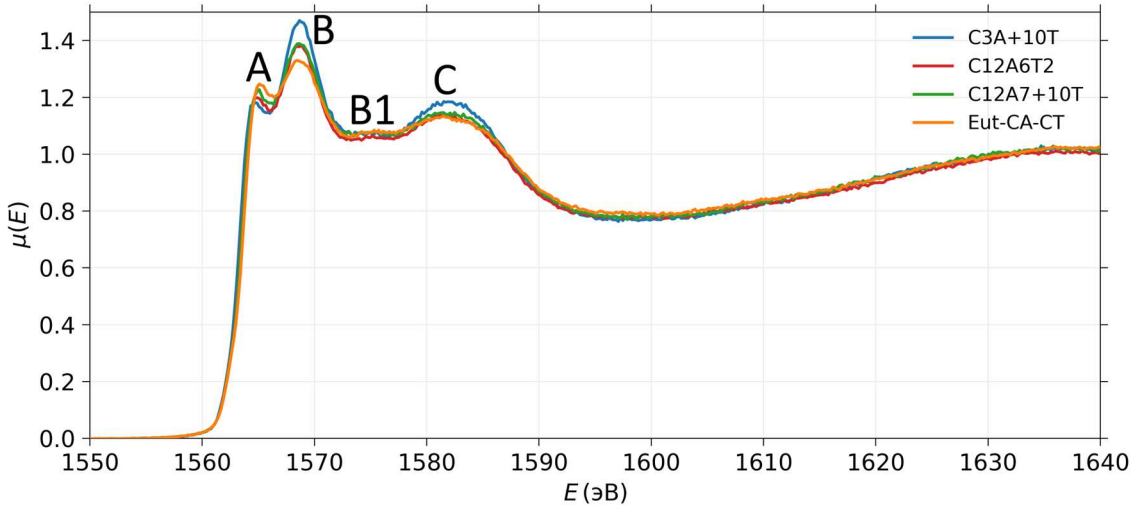
Результаты Al K-edge XANES-спектроскопии всех исследуемых стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ приведены на Рисунке 5.8. Во всех спектрах есть три пика (около 1565, 1568.5 и 1582.5 эВ). Основной пик поглощения A около 1565 эВ соответствует переходу 1s-3p. Энергетическое положение этого пика связано с координацией Al в структуре. Соотношение $^{[4]}Al/^{[6]}Al$ в большом количестве алюмосиликатных и алюмооксидных минералов подробно рассмотрено в [125,126]. Второй пик B на отметке 1568.5 эВ и слабо выраженная особенность B1 связаны с многократным рассеянием на нескольких атомных оболочках [127]. Последний широкий пик C на частоте около 1582.5 эВ соответствует многократному рассеянию на ближайших соседях тетраэдра AlO_4. Наличие этого пика указывает на то, что Al присутствует в четырехкратной координации [127].



(a)



(б)



(в)

Рисунок 5.8 – Нормированные XANES спектры Al стекол а) C12A7, C12A7+5T и C12A7+10T; б) C12A7, C12A6.5T1 и C12A6T2; в) C3A+10T, C12A6T2, C12A7+10T и Eut-CA-CT

Анализируя положение основного пика поглощения A (1565 эВ) и принимая во внимание литературные данные [125,126], можно заключить, что во всех образцах Al находится в четырехкратной координации. Дополнительным доказательством является наличие широкого пика C (1582.5 эВ) на Al K-edge XANES спектрах.

На Рисунке 5.8.а и 5.8.б помимо спектров допированных стекол приведен также спектр стекла C12A7. Аналогичные спектры для стекла того же состава представлены в литературе [21,44]; положения всех пиков на спектрах, полученных нами и в работах других авторов, одинаковы. При изучении стекол в системе $CaO–Al_2O_3$ для ряда составов C3A, C12A7, CA авторы [21] обнаружили корреляцию между соотношением относительной интенсивности пиков A и B в Al K-edge XANES-спектроскопии и соотношением мостиковых и немостиковых соединений кислорода в составе стекла: чем интенсивнее пик B, тем больше немостиковых атомов кислорода.

В стекле C12A7 было косвенно показано, что Al имеет окружение между Q^2 и Q^4 [21,41]. Анализируя соотношение пиков A и B в исследованных нами образцах (см. Рисунок 5.8.а и 5.8.б), можно сделать вывод, что добавки TiO_2 к стеклу C12A7 и замещение Al на Ti в стекле C12A7 не изменяют локальное окружение атомов Al. В случае же изменения соотношения CaO/Al_2O_3 при приблизительно одинаковом содержании TiO_2 (см. Рисунок 5.8.в), можно заметить, что для образца C3A+10T (синяя кривая) пик B имеет наибольшую относительную интенсивность, что означает, что в серии C3A+10T–C12A6T2–C12A7+10T–Eut-CA-CT (с уменьшением соотношения CaO/Al_2O_3) количество немостиковых кислородов уменьшается (соотношение Q^4/Q^2 увеличивается). Аналогичная зависимость была обнаружена в бинарной системе CaO–Al_2O_3 в ряду стекол C3A–C12A7–CA [21].

В дополнение к экспериментальному исследованию окружения атомов алюминия в исследуемых стеклах нами было проведено моделирование структуры стекла с использованием классической молекулярной динамики. Протокол расчета приведен в Приложении Г (Таблица Г.2). По результатам расчетов координационное число Al составляет от 4.5 до 4.6 (в зависимости от состава) при температуре 300 К для всех исследованных стекол в системе CaO–Al_2O_3–TiO_2, что слабо согласуется с полученными экспериментальными данными. Длина связи Al–O составила 1.75 Å. При более высокой температуре (при 2000 К) координационное число Al в расплавах уменьшается до 4.3÷4.4 (в зависимости от состава), с ростом температуры наблюдается дальнейшее не очень заметное уменьшение КЧ(Al).

5.2.1.2. Локальное окружение Ca

Результаты XANES-спектроскопии K-края Ca исследуемых стекол в системе CaO–Al_2O_3–TiO_2 представлены на Рисунке 5.9. Во всех спектрах имеется основной пик поглощения на частоте около 4051 эВ, соответствующий переходу 1s-np. Кроме того, при более низкой энергии во всех спектрах наблюдался предкраевой пик около 4040 эВ, соответствующий 1s-3d переходу [128], и плечо около 4045 эВ. На Рисунке 5.10 показаны предкраевые пики после вычитания базовой линии. Наличие и относительная интенсивность предкраевого пика зависят от окружения Ca.

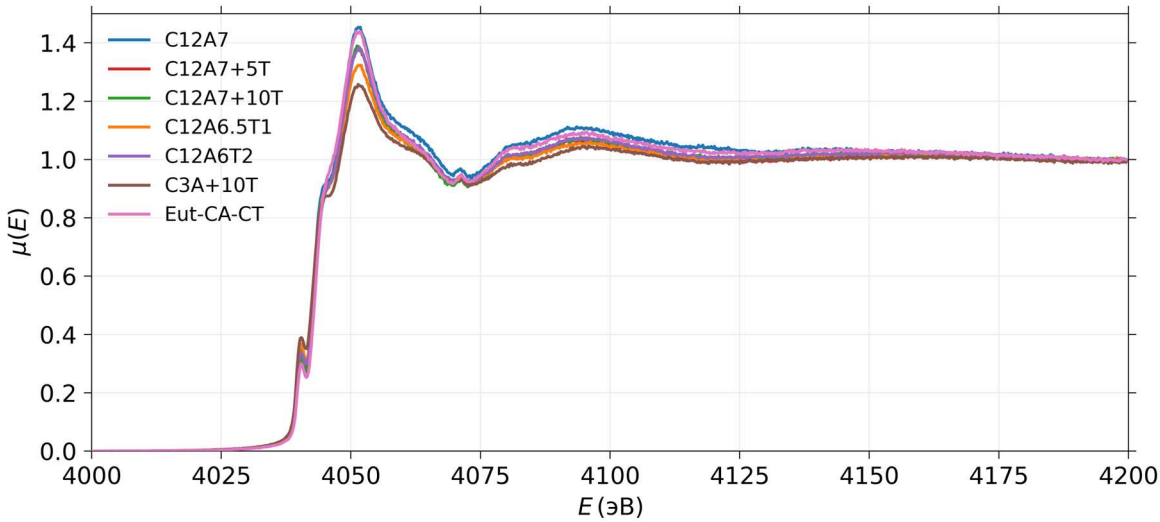
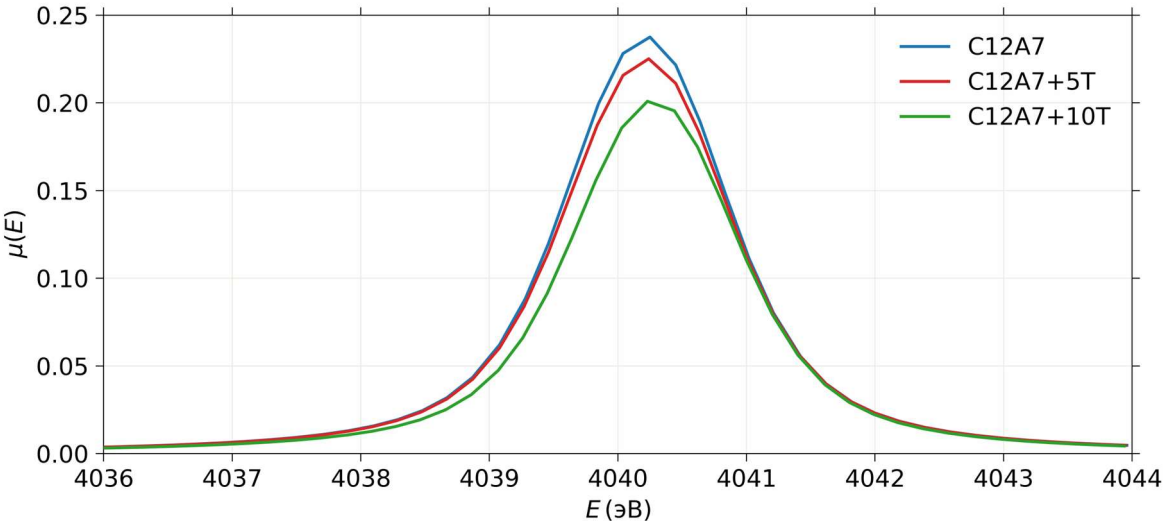
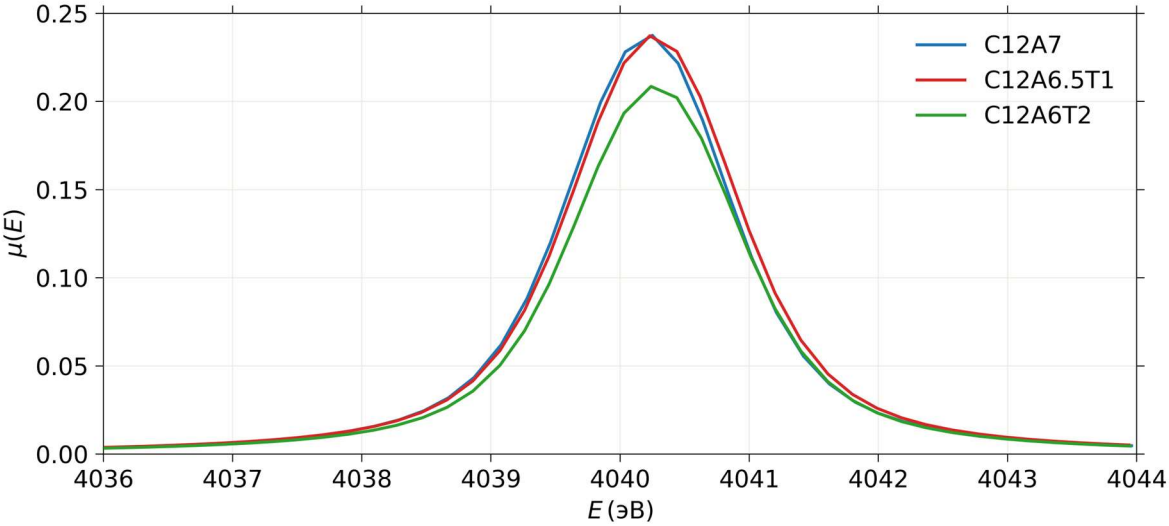


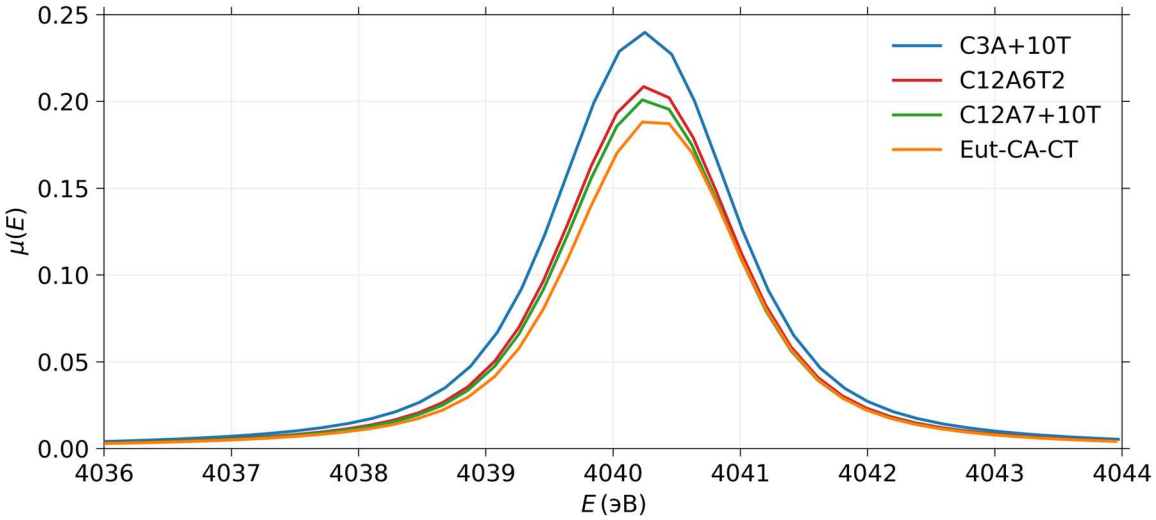
Рисунок 5.9 – Нормированные XANES спектры Ca всех исследуемых стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$



(а)



(б)



(в)

Рисунок 5.10 – Предпики XANES спектров Ca после вычитания базовой линии стекол а) C12A7, C12A7+5T и C12A7+10T; б) C12A7, C12A6.5T1 и C12A6T2; в) C3A+10T, C12A6T2, C12A7+10T и Eut-CA-CT

Для стекла C12A7 нами были получены XANES спектры K-края Ca, аналогичные приведенным в литературе [41,44]. В случае отсутствия предкраевого пика, Ca находится в октаэдрической форме (как в кристалле C3A [41]). Появление этого предкраевого пика соответствует нарушению симметрии структуры и увеличению локального окружения. Проанализировав спектры на Рисунке 5.10, можно сделать несколько выводов:

1) координационное число Ca во всех образцах находится в диапазоне от 6 до 7;

2) добавки TiO_2 к стеклу C12A7, а также замещение атомов Al на Ti понижают КЧ кальция (Рисунки 5.10.а и 5.10.б);

3) при уменьшении соотношения CaO/Al_2O_3 при приблизительно одинаковом количестве TiO_2 (Рисунок 5.10.в) координационное число кальция также снижается.

Анализируя положение предкраевого пика по энергии и принимая во внимание литературные данные [129], можно сделать вывод, что Ca играет роль компенсатора заряда.

По результатам моделирования с использованием классической молекулярной динамики (см. Таблицу Г.2 в Приложении Г), координационное число кальция во всех исследуемых стеклах в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ было определено как 6.1÷6.3 (в зависимости от состава). Это значение очень хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными. Длина связи Ca–O больше, чем Al–O, и равна 2.27 Å. При 2000 К координационное число Ca в расплавах составляет 6.4÷6.8 (в зависимости от состава) и незначительно снижается с повышением температуры.

5.2.1.3. Локальное окружение Ti

Результаты Ti K-edge XANES-спектроскопии всех исследуемых стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ приведены на Рисунке 5.11. Во всех спектрах имеется основной пик поглощения на частоте около 4987 эВ, соответствующий переходу 1s-4p. Кроме того, при более низкой энергии во всех спектрах наблюдался предкраевой пик около 4970 эВ, соответствующий 1s-3d переходу, и плечо около 4978 эВ. На Рисунке 5.12 показаны предкраевые пики после вычитания базовой линии.

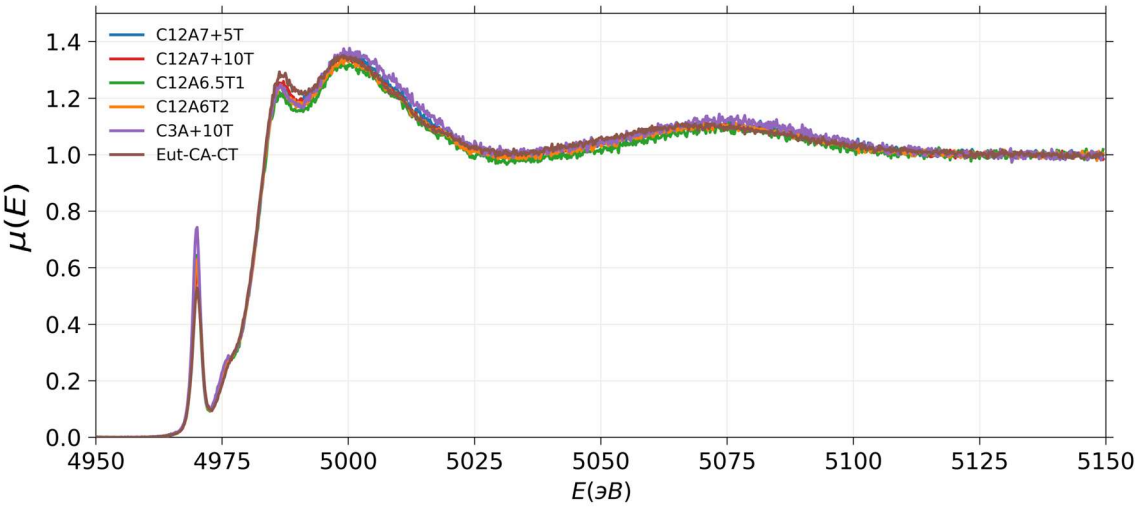
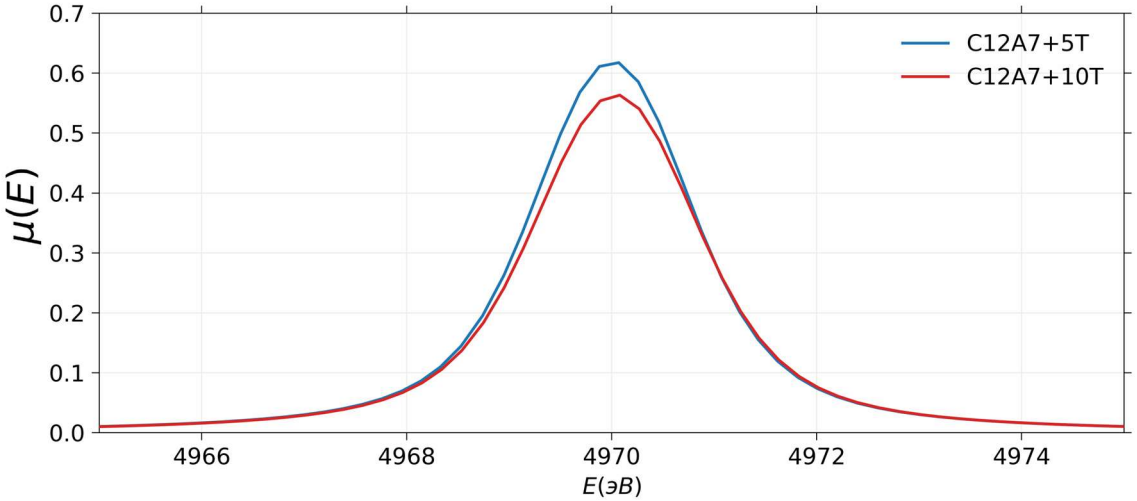
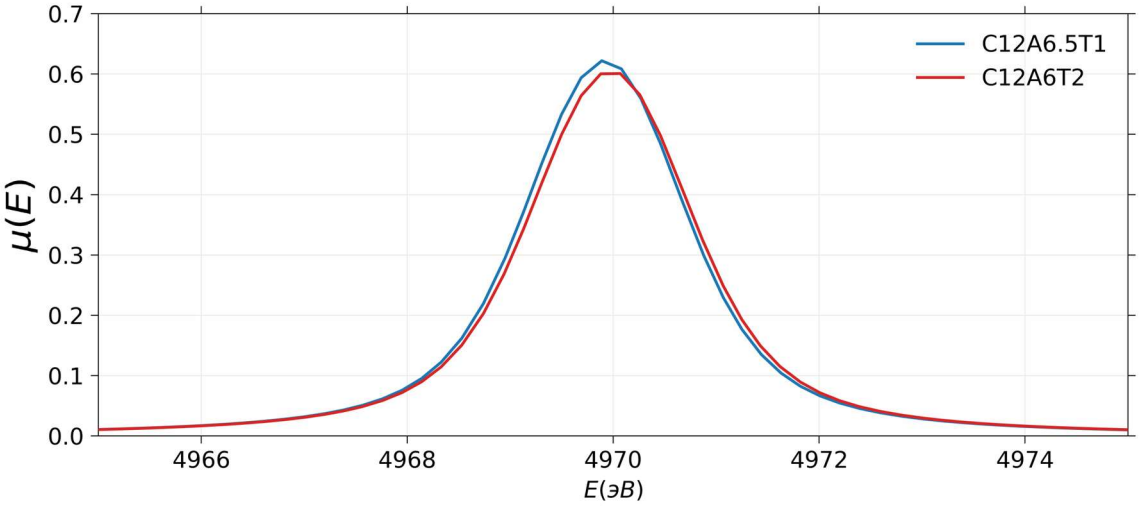


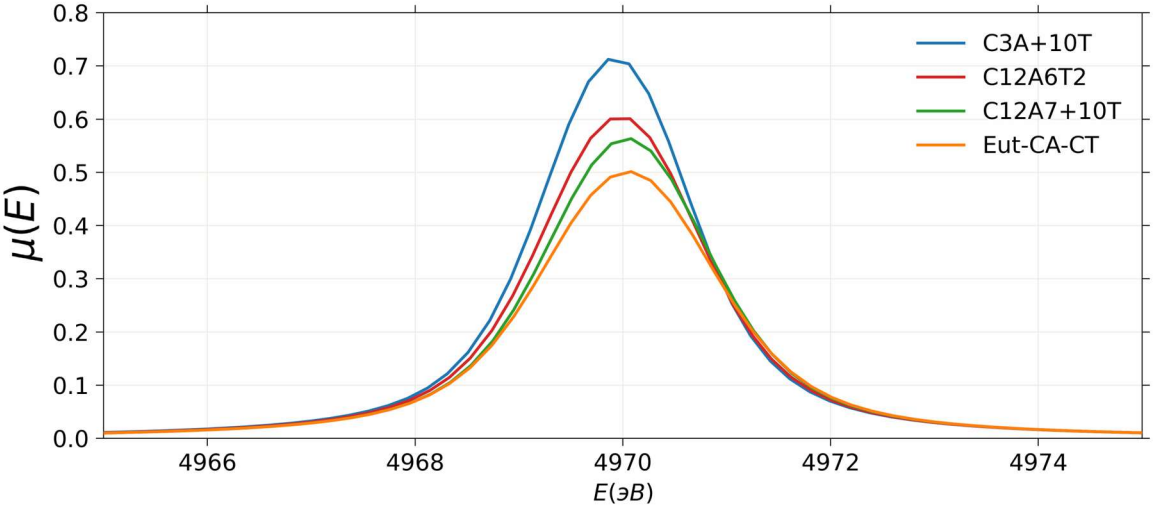
Рисунок 5.11 – Нормированные XANES спектры Ti всех исследуемых стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$



(а)



(б)



(в)

Рисунок 5.12 – Предпики XANES спектров Ti после вычитания базовой линии стекол а) C12A7+5T и C12A7+10T; б) C12A6.5T1 и C12A6T2; в) C3A+10T, C12A6T2, C12A7+10T и Eut-CA-CT

Как известно, наличие и относительная интенсивность предкраевого пика зависят от окружения Ti. Анализируя предпики Ti на Рисунке 5.12, видно, что увеличение количества TiO_2, добавленного к стеклу C12A7, приводит к уменьшению относительной интенсивности предпика Ti (Рисунок 5.12.а), в то время как замещение атомов Al на Ti в стекле состава C12A7 не влияет на предпик Ti (Рисунок 5.12.б). При этом наблюдается сдвиг в сторону более высокой энергии и уменьшение интенсивности предкраевого пика Ti при переходе от области, более богатой CaO (C3A+10T), к области, более богатой Al_2O_3 (Eut-CA-CT) при приблизительно одинаковом количестве TiO_2 (~10%) (Рисунок 5.12.в). Фаргес и соавторы [130] проводили масштабное исследование зависимости положения и относительной интенсивности предпика Ti от локального окружения Ti. С учетом этих литературных данных [130], можно заключить:

1) КЧ Ti во всех исследуемых стеклах варьируется между 4 и 5;

2) добавка TiO_2 к стеклу C12A7 повышает КЧ Ti, в то время как замещение в нем атомов Al на Ti не сказывается на локальном окружении титана;

3) чем меньше соотношение CaO/Al_2O_3 в стекле при приблизительно постоянном количестве TiO_2, тем больше $^{[V]}Ti$ по отношению к $^{[IV]}Ti$.

В результате моделирования с использованием классической молекулярной динамики (см. Таблицу Г.2 в Приложении Г) координационное число титана во всех исследуемых стеклах в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ было определено как 5.6÷5.7 (в зависимости от состава). Эти значения очень сильно отличаются от полученных экспериментально (КЧ титана между 4 и 5). Длина связи Ti–O больше, чем Al–O, но меньше, чем Ca–O, и равна 1.90 Å. При 2000 К координационное число Ti в расплавах составляет 5.5 (для всех исследуемых составов) и снижается с повышением температуры.

5.2.2. Термодинамические свойства

5.2.2.1. Изобарная теплоемкость

В трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ методом низкотемпературной адиабатической калориметрии были исследованы два образца стекол (C12A7+5T и C12A7+7T). Результаты измерений представлены на Рисунке 5.13 и в Приложении А (Таблицы А.3 и А.4). Помимо теплоемкостей стекол с добавками оксида титана 5 и 7 масс.%, на Рисунке 5.13 также приведены значения $C_p(T)$ для образца C12A7 (см. раздел 5.1.2.1). Кривые сдвинуты на 10 и 20 Дж/(моль·К) для C12A7+5T и C12A7+7T соответственно, чтобы избежать «слипания» кривых и лучшего восприятия графиков.

После анализа данных, полученных для образцов стекол в азотной области, было обнаружено, что значения $C_p(T)$ для всех образцов совпадают в пределах погрешности измерений. Поэтому теплоемкость стекла C12A7+7T измеряли только в диапазоне температур от жидкого азота и выше (90–350 К) (зеленые кружочки на Рисунке 5.13) для оптимизации временных и материальных затрат. Чтобы воссоздать корректное поведение функции теплоемкости к 0 К для стекла C12A7+7T, были рассчитаны некоторые точки в гелиевой области (10–90 К) с помощью линейной комбинации значений $C_p(T)$ для C12A7 и C12A7+5T (эти точки обозначены зелеными квадратами на Рисунке 5.13 и приведены в Таблице А.4 в Приложении А). Сравнение результатов измерений изобарной теплоемкости показало, что нами не было выявлено

зависимости $C_p(T)$ для всех трех образцов стекол (C12A7, C12A7+5T и C12A7+7T) в пределах ошибки эксперимента.

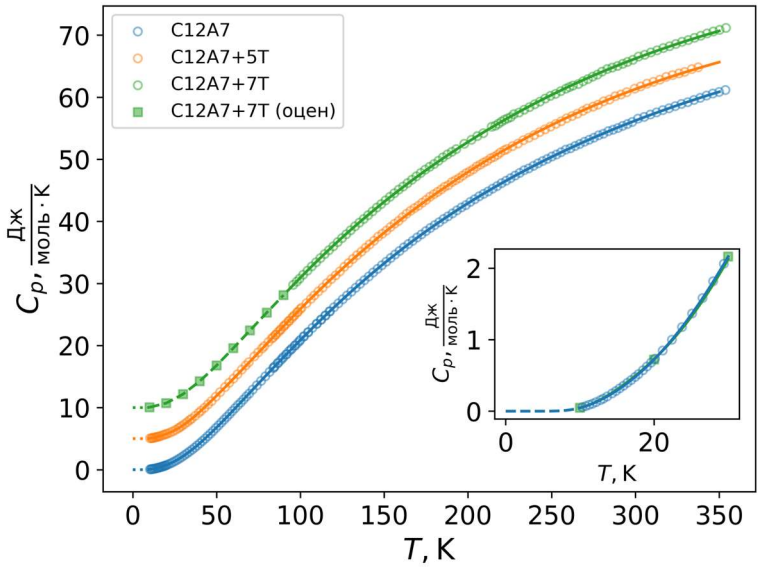
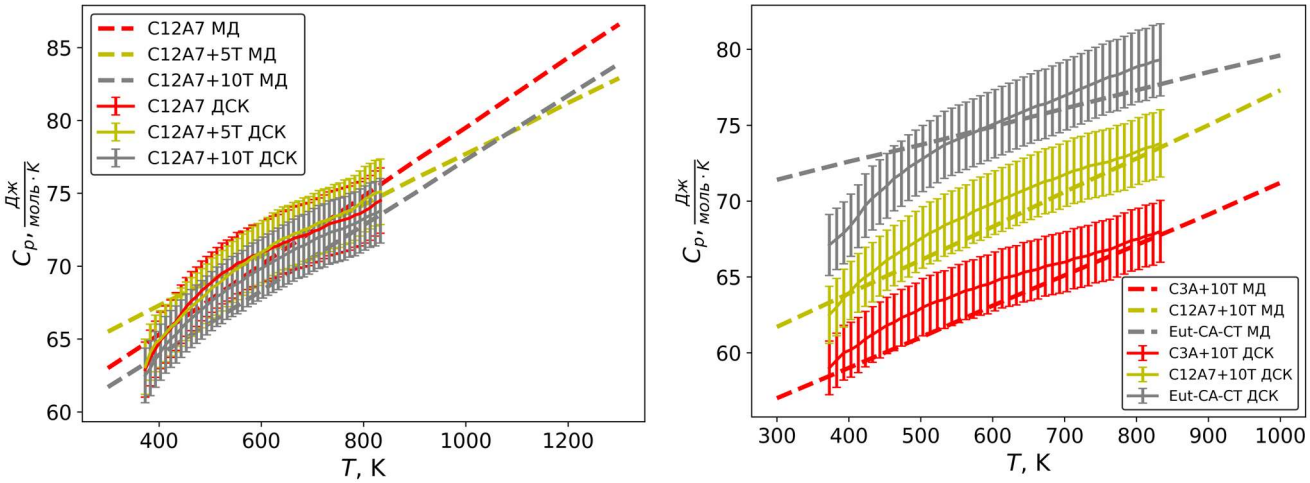


Рисунок 5.13 – Теплоемкость (Дж/(моль·К)) стекол C12A7, C12A7+5T, C12A7+7T; кривые смещены на 10 и 20 Дж/(моль·К) для C12A7+5T и C12A7+7T соответственно. Прозрачные кружочки – экспериментальные данные наст. раб. (см. Таблицы А.3 и А.4 в Приложении А), квадраты – расчетные данные для C12A7+7T с помощью линейной комбинации зависимостей $C_p(T)$ для C12A7 и C12A7+5T, сплошные линии – аппроксимация значений теплоемкости комбинацией функций Планка-Эйнштейна (уравнение 3.2, параметры из Таблицы 5.1), пунктирные линии – экстраполяция на 0 К. Вставка: область очень низкой температуры (0–30 К) для всех образцов без сдвигов

В области более высоких температур для измерения изобарной теплоемкости был использован метод ДСК. Полученные результаты в диапазоне температур 380–830 К приведены на Рисунке 5.14 и в Приложении Д (Таблица Д.1).



(а) (б)

Рисунок 5.14 – Теплоемкость (Дж/(моль·К)), измеренная методом ДСК в диапазоне температур 380–830 К для стекол а) C12A7, C12A7+5T и C12A7+10T; б) C3A+10T, C12A7+10T и Eut-CA-CT. Точки – экспериментальные данные, пунктирные линии – расчет методом классической молекулярной динамики

Анализируя данные на Рисунке 5.14.а и, принимая во внимание результаты адиабатической калориметрии (см. Рисунок 5.13) можно сделать вывод, что в пределах ошибки эксперимента нами не было выявлено зависимости $C_p(T)$ от состава при добавлении TiO_2 к стеклу C12A7 вплоть до 10 масс.% TiO_2. С другой стороны, из Рисунка 5.14.б видно, что чем меньше соотношение CaO/Al_2O_3 при приблизительно одинаковом содержании TiO_2 в составе, тем больше изобарная теплоемкость такого стекла, что согласуется с результатами, полученными для стекол C3A и C12A7 (см. Рисунок 5.4).

Для трехкомпонентных стекол системы $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ помимо измерения изобарной теплоемкости также были проведены молекулярно-динамические расчеты и оценена $C_p(T)$ исследуемых стекол. Результаты также представлены на Рисунке 5.14. Видно, что как абсолютные значения теплоемкости, так и закономерность в изменении $C_p(T)$ при различном соотношении CaO/Al_2O_3 отлично согласуются с экспериментально полученными результатами.

Также с помощью метода классической молекулярной динамики нами были получены оценки теплоемкости расплавов для тех же составов, что и для исследуемых стекол: C12A7 (112.4 Дж/(моль·К)), C12A7+5T (114.5 Дж/(моль·К)), C12A7+10T (117.1 Дж/(моль·К)), C12A6T2 (114.3 Дж/(моль·К)), C3A+10T (105.9 Дж/(моль·К)), Eut-CA-CT (124.2 Дж/(моль·К)). Выявленные тенденции зависимости теплоемкости расплава от состава в трехкомпонентной системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ хорошо согласуются с оценкой $C_p(T)$ по Гурвичу [101]: C12A7 (113.1 Дж/(моль·К)), C12A7+5T (112.5 Дж/(моль·К)), C12A7+10T (111.9 Дж/(моль·К)), C12A6T2 (109.3 Дж/(моль·К)), C3A+10T (103.4 Дж/(моль·К)), Eut-CA-CT (116.9 Дж/(моль·К)).

Таким образом, мы можем заключить, что используемые в настоящей работе параметры потенциала Борна-Майера-Хаггинса могут быть использованы для оценки трендов и абсолютных значений теплоемкости таких стекол и расплавов.

5.2.2.2. Энтальпия образования из оксидов

Методом калориметрии сброса и растворения был исследован образец стекла C12A7+7T. Все детали эксперимента (масса образца, масса растворителя, номер сброса, температура комнаты, температура калориметра, количество растворителя, энтальпия растворения для каждого сброса) обобщены и перечислены в Приложении Б (Таблица Б.3).

В одной из своих ранних публикаций Навротски [131] утверждала, что растворитель из бората свинца нельзя использовать для образцов, содержащих TiO_2, из-за высокой вероятности выпадения осадка. Однако в более поздней публикации [132] авторы пришли к выводу, что для диоксида титана возможно использовать растворитель на основе бората свинца, однако с

ограниченным количеством сбросов. С учетом этого для образца C12A7+7T нами было проведено шесть серий экспериментов, большинство из которых включало всего один или два сброса, чтобы гарантированно работать в области бесконечно разбавленного раствора. Зависимость энтальпии растворения от мольной доли растворенного вещества в свинцово-боратной расплаве представлена на Рисунке 5.15. Видно, что никакой зависимости теплового эффекта от общего количества исследуемого образца в расплаве обнаружено не было. В результате все полученные значения были усреднены, а энтальпия растворения стекла C12A7+7T в свинцово-боратном расплаве при 1073 К была найдена как 27.6 ± 2.0 кДж/моль.

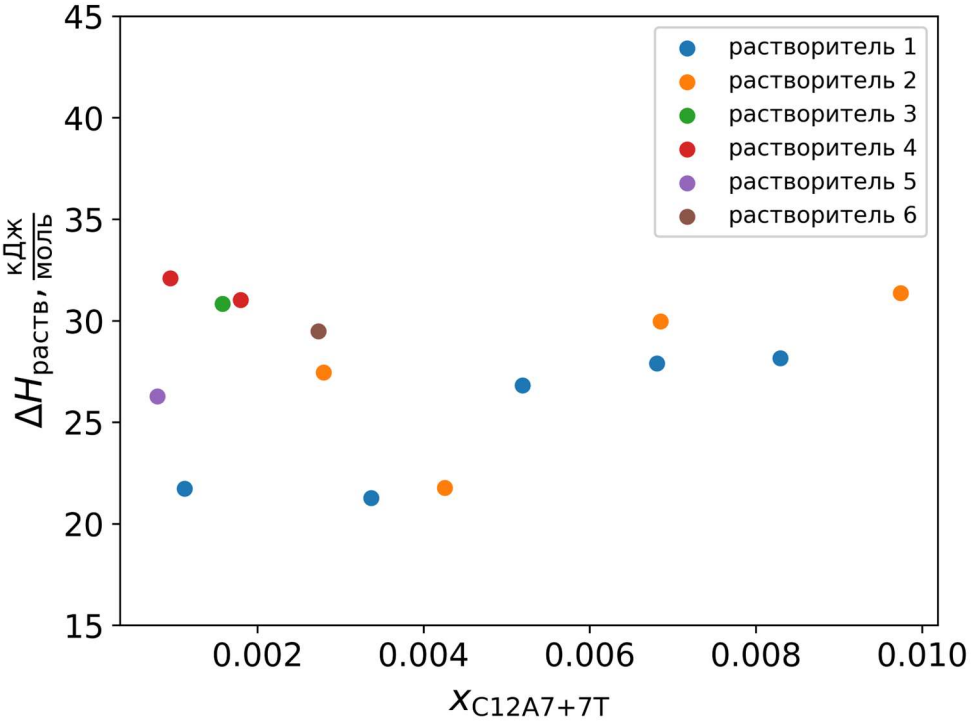


Рисунок 5.15 – Зависимость энтальпии растворения исследуемого образца C12A7+7T от мольной доли растворенного вещества в свинцово-боратном расплаве при 1073 К

В связи с тем, что в настоящей работе опыты проводились при 1073 К, а в литературе нам удалось найти только одну публикацию, в которой авторы определяли тепловой эффект растворения TiO_2 в свинцово-боратном расплаве при 973 и 1046 К [132], потребовались дополнительные эксперименты по измерению энтальпии растворения TiO_2 при 1073 К. Результаты экспериментов по сбросу и растворению TiO_2 (рутила) представлены на Рисунке 5.16 и в Приложении Б (Таблица Б.4).

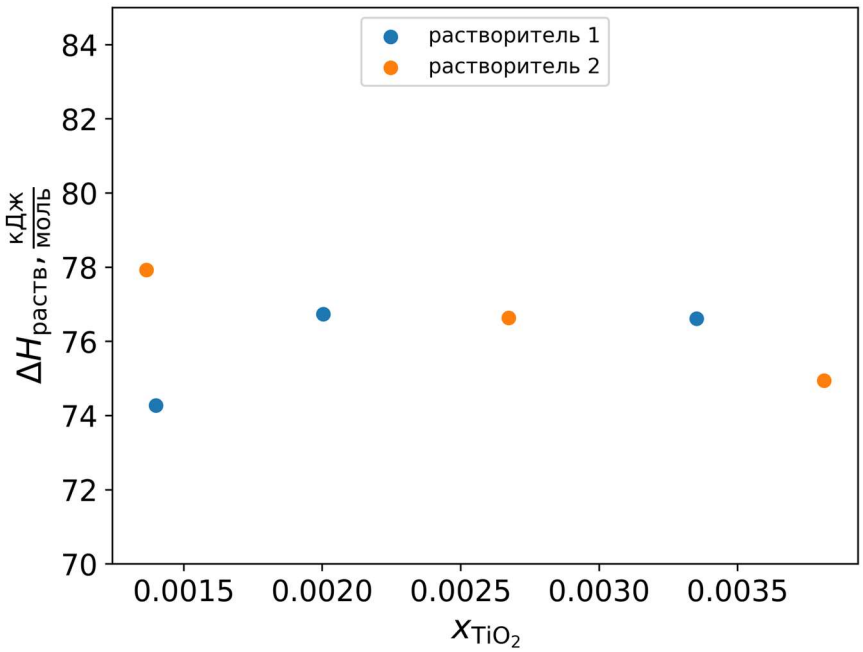


Рисунок 5.16 – Зависимость энтальпии растворения TiO_2 (рутила) от мольной доли растворенного образца в свинцово-боратном расплаве при 1073 К ($m_{раств}$ = 20.00 ± 0.05 г)

Из представленных данных видно, что энтальпия растворения TiO_2 (рутила) не зависит от мольной доли оксида титана в расплаве, что позволило усреднить результаты измерения тепловых эффектов; итоговое значение составило 76.2 ± 1.1 кДж/моль. Независимо от измерений, нами были проведены оценки энтальпии растворения TiO_2 на основе литературных данных для $CaTiO_3$ [133]. Необходимый для этого термохимический цикл представлен в Таблице 5.7. С его помощью рассчитана энтальпия растворения TiO_2 (рутил) в борате свинца, равная 77.2 ± 4.4 кДж/моль. Этот результат в пределах погрешности согласуется со значением 76.2 ± 1.1 кДж/моль, полученным экспериментально. Это подтверждает, что рекомендуемое в настоящей работе значение энтальпии растворения TiO_2 (рутил) в жидком $2PbO{\cdot}B_2O_3$ при 1073 К термодинамически согласуется со справочными данными; но при этом погрешность данной величины уменьшена в 4 раза.

Используя полученное значение энтальпии растворения для стекла C12A7+7T и оксида титана (рутил), с помощью термохимического цикла, представленного в Таблице 5.8, была рассчитана энтальпия образования из оксидов стекла C12A7+7T. Данные для чистых оксидов (CaO и Al_2O_3) в их кристаллических модификациях взяты из работ [74,117].

Таблица 5.7 – Термохимический цикл для расчета энтальпии растворения TiO_2 (рутил) в свинцово-боратном расплаве при 1073 К на основании литературных данных [117,133,134]

$CaO_{(кр,\ 298.15)} \rightarrow CaO_{(раств,\ 1073)}$	$\Delta H_1 = -7.08 \pm 2.31$ кДж/моль [117]
$CaTiO_{3\ (кр,\ 298.15)} \rightarrow CaTiO_{3\ (раств,\ 1073)}$	$\Delta H_2 = 150.86 \pm 2.90$ кДж/моль [133]
$Ca_{(кр,\ 298.15)} + ½\ O_{2\ (г,\ 298.15)} \rightarrow CaO_{(кр,\ 298.15)}$	$\Delta H_3 = -635.09 \pm 0.88$ кДж/моль [134]
$Ti_{(кр,\ 298.15)} + O_{2\ (г,\ 298.15)} \rightarrow TiO_{2\ (кр,\ 298.15)}$	$\Delta H_4 = -944.75 \pm 1.26$ кДж/моль [134]
$Ca_{(кр,\ 298.15)} + Ti_{(кр,\ 298.15)} + {}^3/_2\ O_{2\ (г,\ 298.15)} \rightarrow CaTiO_{3\ (кр,\ 298.15)}$	$\Delta H_5 = -1660.6 \pm 1.7$ кДж/моль [134]
$TiO_2(рут)_{(кр,\ 298.15)} \rightarrow TiO_{2\ (раств,\ 1073)}$	$\Delta_{раств} H_{1073.15}(TiO_2)$
$\Delta_{раств} H_{1073.15}(TiO_2) = -\Delta H_1 + \Delta H_2 - \Delta H_3 - \Delta H_4 + \Delta H_5 = 77.2 \pm 4.4$ кДж/моль	

Таблица 5.8 – Термохимический цикл для расчета энтальпии образования из оксидов стекла C12A7+7T

$CaO_{(кр,\ 298.15)} \rightarrow CaO_{(раств,\ 1073)}$	$\Delta H_1 = -7.08 \pm 2.31$ кДж/моль [117]
$\alpha\text{-}Al_2O_{3\ (кр,\ 298.15)} \rightarrow Al_2O_{3\ (раств,\ 1073)}$	$\Delta H_2 = 120.12 \pm 0.17$ кДж/моль [74]
$TiO_2(рутил)_{(кр,\ 298.15)} \rightarrow TiO_{2\ (раств,\ 1073)}$	$\Delta H_3 = 76.2 \pm 1.1$ кДж/моль [наст. работа]
$(CaO)_{0.591}(Al_2O_3)_{0.345}(TiO_2)_{0.064\ (ст,\ 298.15)} \rightarrow (CaO)_{0.591}(Al_2O_3)_{0.345}(TiO_2)_{0.064\ (раств,\ 1073)}$	$\Delta H_4 = 27.6 \pm 2.0$ кДж/моль [наст. работа]
$0.591CaO_{(кр,\ 298.15)} + 0.345Al_2O_{3\ (кр,\ 298.15)} + 0.064TiO_{2\ (кр,\ 298.15)} \rightarrow (CaO)_{0.591}(Al_2O_3)_{0.345}(TiO_2)_{0.064\ (ст,\ 298.15)}$	$\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7 + 7T, ст)$ *
$\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7 + 7T, ст) = 0.591\Delta H_1 + 0.345\Delta H_2 + 0.064\Delta H_3 - \Delta H_4 = 14.5 \pm 2.4$ кДж/моль	

* Результат получен при использовании целевого состава стекла C12A7 (см. Таблицу 3.2.а).

Таким образом, энтальпия образования из оксидов стекла C12A7+7T составляет 14.5 ± 2.4 кДж/моль. Ранее нами была определена энтальпия образования из оксидов стекла C12A7 (16.0 ± 1.8 кДж/моль) (см. пункт 5.1.2.2). Значения для C12A7 и C12A7+7T близки; их доверительные интервалы перекрываются, однако мы считаем, что разница в значениях все-таки существует (по крайней мере, она более явно выражена, чем в случае разницы в значениях теплоемкости, измеряемой с более высокой точностью). К сожалению, невозможно уменьшить экспериментальную погрешность метода калориметрии сброса и растворения или значительно увеличить содержание титана в образце для получения более заметного эффекта. Тем не менее, полученные результаты позволяют нам сформулировать некоторые заключения:

(а) значение $\Delta_f H_{ox,\,298.15}$ титансодержащих стекол на основе C12A7 слабо уменьшается с увеличением содержания TiO_2;

(б) добавки диоксида титана в большей степени влияют на энтальпийный член в свободной энергии Гиббса;

(в) на основе полученных данных можно определить характер отклонения от идеального поведения изученных стекол, рассматривая аморфный C12A7 и TiO_2 в качестве компонентов раствора.

Для оценки энтальпии аморфизации оксида титана при 298.15 К использован термохимический цикл, представленный в Таблице 5.9, численные значения тепловых эффектов реакций взяты из базы данных JANAF [135].

Таблица 5.9 – Термохимический цикл для расчета энтальпии аморфизации TiO_2 при 298.15 К

$Ti_{(кр,\,298.15)} + O_{2\,(г,\,298.15)} \rightarrow TiO_{2\,(ст,\,298.15)}$	$\Delta H_1 = -894.055$ кДж/моль [135]
$Ti_{(кр,\,298.15)} + O_{2\,(г,\,298.15)} \rightarrow TiO_{2\,(кр,\,298.15)}$	$\Delta H_2 = -944.75 \pm 1.26$ кДж/моль [134]
$TiO_{2\,(кр,\,298.15)} \rightarrow TiO_{2\,(ст,\,298.15)}$	$\Delta_r H_{298.15}$
$\Delta_r H_{298.15} = \Delta H_1 - \Delta H_2 = 50.7 \pm 1.26$ кДж/моль *	

* Неопределенность оценена на основе неопределенности, указанной в литературных данных [134].

Если рассматривать аморфные C12A7 и TiO_2 в качестве квазикомпонентов раствора, то видно, что при 298.15 К наблюдаются отрицательные отклонения энтальпии образования из оксидов от линии идеального смешения, соединяющей два граничных квазикомпонента (см. Рисунок 5.17).

Помимо экспериментальных данных на Рисунке 5.17 представлены результаты расчетов энтальпии образования из оксидов для квазибинарного сечения C12A7–TiO_2 в аморфном состоянии с использованием классической молекулярной динамики и на основании термодинамической базы данных FactSage (версия 8.3) [136]. Видно, что как в случае МД, так и в случае модели из FactSage наблюдается отрицательное отклонение энтальпии образования из оксидов от линии идеального смешения, соединяющей два граничных квазикомпонента, однако абсолютные значения очень существенно отличаются от данных, полученных экспериментально. Таким образом, используемые в настоящей работе параметры потенциала Борна-Майера-Хаггинса целесообразно использовать только для прогнозирования трендов в изменении энтальпии образования из оксидов, а полученные экспериментальные данные могут быть в дальнейшем использованы для реоптимизации параметров моделей в существующих базах данных.

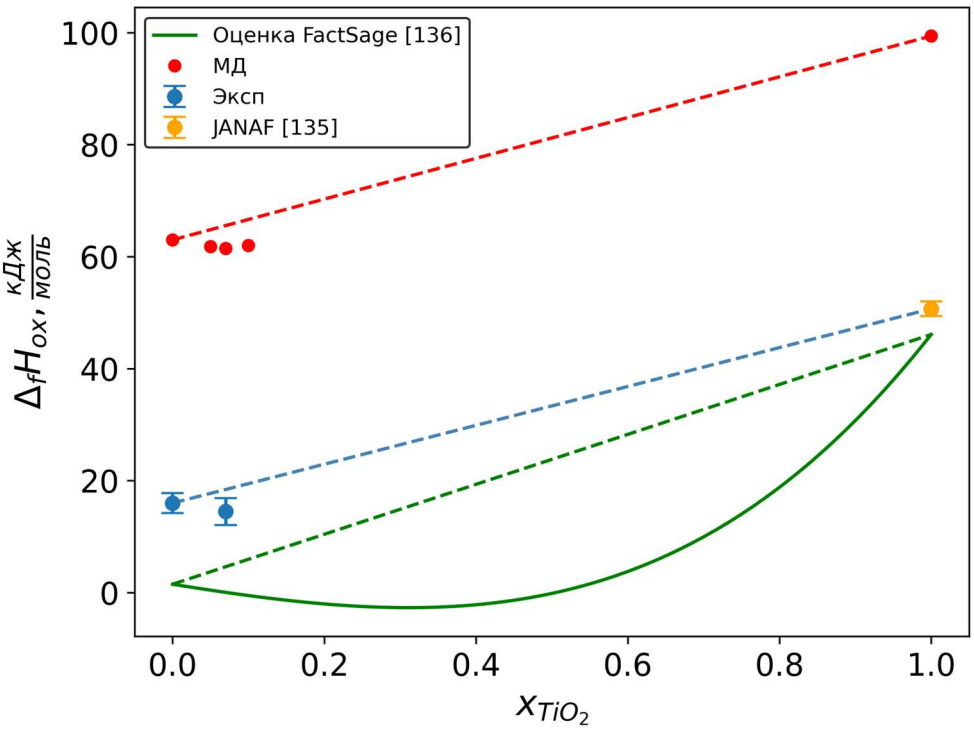


Рисунок 5.17 – Энтальпия образования из оксидов твердого раствора в аморфном состоянии в квазибинарной системе C12A7–TiO_2 при температуре 298.15 К. Синие символы – экспериментальные данные, оранжевый символ – энтальпия образования из оксидов для аморфного TiO_2, рассчитанная из [135] (см. Таблицу 5.9), красные символы – расчет по МД, зеленая сплошная линия – расчет по базе данным FactSage [136], пунктирные линии соединяют свойства двух граничных квазикомпонентов (аморфные C12A7 и TiO_2)

5.2.2.3. Плотность и молярный объем

Результаты измерений плотности исследуемых стекол в системе CaO–Al_2O_3–TiO_2 методом Архимеда представлены в Таблице 5.10. Согласно полученным данным, плотность трехкомпонентных стекол возрастает как при добавлении TiO_2 к стеклу C12A7 или при замещении в нем атомов Al на Ti, так и при увеличении соотношения CaO/Al_2O_3 при приблизительно постоянном количестве TiO_2. Однако, в последнем случае получить статистически значимых корреляций не удалось. Причиной этого может быть непостоянство содержания TiO_2 в исследуемых стеклах C3A+10T, C12A6T2, C12A7+10T и Eut-CA-CT; оно варьируется в них от 8.8 до 10.9 моль.%. Тем не менее, учитывая, что объем стекла является одной из значимых характеристик аморфного состояния и, в принципе, может быть использован в качестве внутреннего параметра при термодинамическом моделировании стекол, мы сочли целесообразным привести эти результаты в настоящей работе.

Таблица 5.10 – Плотность (г/мл) и молярный объем (мл/моль) исследуемых стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ при 298.15 К. Экспериментальная ошибка для *d* приведена в скобках

Образец	*M*, г/моль *	*d*, г/мл		V_m, мл/моль	
		эксп	расчет **	эксп	расчет **
C12A7	72.99	2.919(2)	3.19	25.0	22.9
C12A7+5T	73.37	2.942(2)	3.22	24.9	22.8
C12A7+7T ***	73.43	–	3.22	–	22.8
C12A7+10T	73.52	2.980(2)	3.22	24.7	22.8
C12A6.5T1	72.39	2.955(1)	3.22	24.5	22.6
C12A6T2	71.97	3.000(2)	3.24	24.0	22.3
C3A+10T	68.70	3.008(6)	3.27	22.8	21.0
Eut-CA-CT	76.68	2.984(2)	3.24	25.7	23.7

* Состав стекол был определен методом РФлА.
** Рассчитано с помощью классической молекулярной динамики.
*** Для данного состава эксперимент не проводился.

Используя экспериментально найденные значения плотности, нами был рассчитан молярный объем стекол. Эти результаты также представлены в Таблице 5.10. Однако следует отметить, что закономерности в случае молярного объема получились иными: V_m уменьшается как при добавлении TiO_2 к стеклу C12A7 или при замещении в нем атомов Al на Ti, так и при увеличении соотношения CaO/Al_2O_3 при приблизительно постоянном количестве TiO_2. Этот результат связан с тем, что помимо зависимости от плотности, молярный объем также зависит от молярной массы стекла.

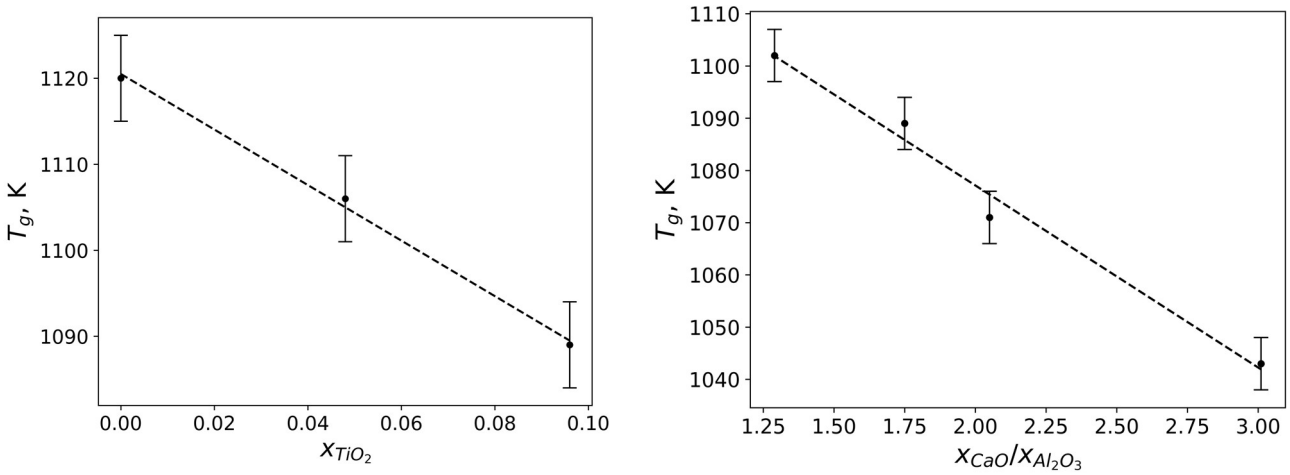
Плотность исследуемых стекол была также рассчитана с помощью метода классической молекулярной динамики (см. Таблицу 5.10). В связи с тем, что расчетные значения плотности систематически завышены на ~9% для всех исследуемых образцов стекол, мы считаем, что такой результат нельзя признать удовлетворительным (экспериментальные методы позволяют измерять плотность стекол с существенно более высокой точностью). Однако этот результат был в некоторой степени ожидаемым, поскольку для моделирования МД использовались параметры для CaO из [76], которые описывают эксперимент немного лучше, чем параметры из предыдущей работы тех же авторов [137]. При этом Альварес с соавт. [137] показали, что молярный объем твердого CaO был занижен на ~12% (что означает, что плотность завышена) при использовании их оптимизированного потенциала по сравнению с имеющимися экспериментальными данными. Поэтому неудивительно, что и в нашей работе мы наблюдаем аналогичное поведение. Однако стоит отметить, что молекулярно-динамическое моделирование позволяет воспроизвести

основные тенденции в зависимостях как плотности стекол, так и молярного объема, полученные нами экспериментально (Таблица 5.10).

5.2.3. Реологические свойства

5.2.3.1. Температура стеклования

Результаты измерения температуры стеклования методом ДСК (как середины интервала стеклования) в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ представлены на Рисунке 5.18 и в Таблице 5.11.



а) б)

Рисунок 5.18 – Температура стеклования исследуемых стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ а) C12A7, C12A7+5T и C12A7+10T; б) C3A+10T, C12A6T2, C12A7+10T и Eut-CA-CT

Таблица 5.11 – Температура стеклования исследуемых стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$

Образец	T_g, K
C12A7	1120 ± 5
C12A7+5T	1106 ± 5
C12A7+10T	1089 ± 5
C12A6.5T1	1089 ± 5
C12A6T2	1071 ± 5
C3A+10T	1043 ± 5
Eut-CA-CT	1102 ± 5

В результате анализа полученных данных нами выявлена линейная зависимость температуры стеклования от количества добавляемого TiO_2 к стеклу C12A7 в диапазоне до 10 масс.% TiO_2 (Рисунок 5.18.а):

$$T_g = (-323 \pm 18)x + (1120.5 \pm 1.1), \quad (5.1)$$

где x – мольная доля добавки TiO_2 к стеклу C12A7.

Для стекол серии (б) также было обнаружено уменьшение температуры стеклования при замещении атомов Al на Ti в стекле C12A7. Для стекол третьей серии (Рисунок 5.18.б) была выявлена линейная зависимость температуры стеклования от соотношения $x(CaO)/x(Al_2O_3)$ при приблизительно постоянном количестве TiO_2:

$$T_g = (-34.9 \pm 3.1)k + (1147 \pm 7.0), \quad (5.2)$$

где k – соотношение $x(CaO)/x(Al_2O_3)$. Некоторое отклонение от линейности может быть связано с непостоянством содержания TiO_2 в исследуемых стеклах C3A+10T, C12A6T2, C12A7+10T и Eut-CA-CT; как уже отмечалось ранее, оно варьируется в них от 8.6 до 10.6 моль.% (от 10 до 11.1 масс.%).

5.2.3.2. Вязкость стекол

В настоящей работе экспериментально измерены низкотемпературные вязкости стекол в окрестности температуры стеклования для двух составов – C12A7+5T и Eut-CA-CT. Результаты измерений представлены в Таблице 5.12 и на Рисунке 5.19. Красные символы – литературные данные для чистого стекла C12A7 [53]; синие и зеленые символы – экспериментальные данные для образцов C12A7+5T и Eut-CA-CT соответственно.

Таблица 5.12 – Результаты измерения вязкости стекол C12A7+5T и Eut-CA-CT

C12A7+5T		Eut-CA-CT	
T, K	η, Па·с	T, K	η, Па·с
1120.5	10.09	1107.8	11.01
1113.7	10.46	1100.6	11.50
1106.0	10.78	1091.6	11.99
1099.8	11.12	1088.2	12.08
1090.2	11.69	1087.4	12.31
1079.5	12.29	1082.2	12.50
1069.5	12.97		

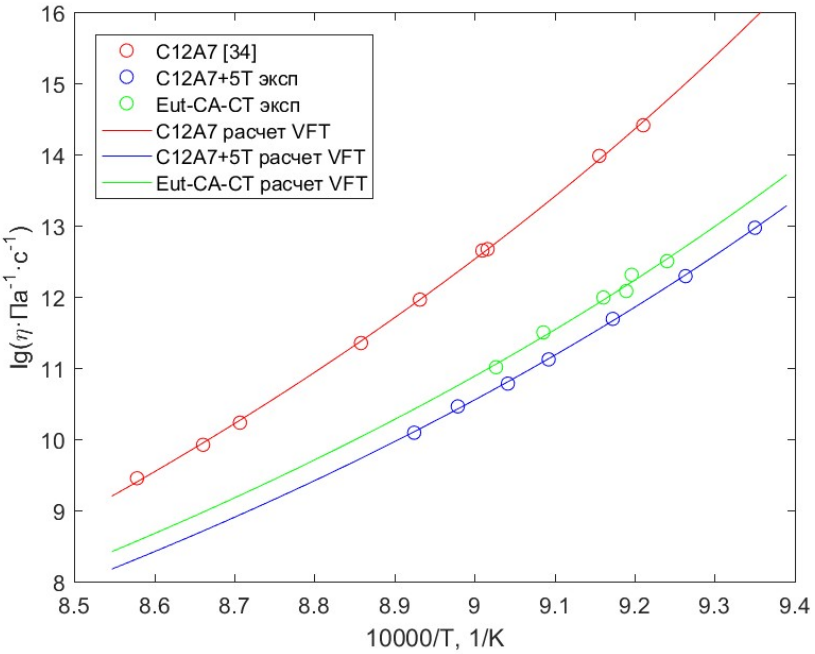


Рисунок 5.19 – Вязкость стекол C12A7, C12A7+5T и Eut-CA-CT. Символами обозначены: ○ – литературные данные для чистого стекла C12A7 [53], ○ – экспериментальные данные для C12A7+5T, ○ – экспериментальные данные для Eut-CA-CT, линии – расчет вязкости по модели Фогеля-Фулчера-Таммана (VFT) с использованием параметров из Таблице 5.13

На основании полученных данных можно сделать вывод, что добавка оксида титана к стеклу C12A7 заметно понижает вязкость стекла, что может быть связано с тем, что титан является более слабым стеклообразующим оксидом, чем алюминий. Экстраполируя результаты измерений вязкости стекол C12A7 и C12A7+5T на большее содержание TiO_2 (например, на C12A7+10T) и сравнивая полученные значения с вязкостью стекла Eut-CA-CT, можно сделать вывод, что при одинаковом количестве TiO_2 вязкость стекол повышается при уменьшении соотношения CaO/Al_2O_3. Это связано с тем, что Al выполняет роль каркасообразующего элемента сетки, а Ca – компенсатора заряда. Соответственно, чем выше концентрация Al, тем вязкость должна быть выше, что и подтверждают полученные данные.

Низкотемпературные данные о вязкости образцов C12A7, C12A7+5T и Eut-CA-CT были аппроксимированы с помощью модели Фогеля-Фулчера-Таммана (VFT) (уравнение 5.3) [138]:

$$\log\eta = \log A + \frac{B}{T-T_1}, \qquad (5.3)$$

где η – вязкость, Па·с, T – температура в K, A, B, T_1 – варьируемые параметры, представленные в Таблице 5.13. Параметры A, B, T_1 подбирались минимизацией целевой функции, которая представляла собой разность экспериментальных и рассчитанных (по уравнению 5.3) значений вязкости.

Таблица 5.13 – Параметры A, B и T_1 модели Фогеля-Фулчера-Таммана (VFT) [138] для исследуемых образцов стекол C12A7, C12A7+5T и Eut-CA-CT

	log$A$	B	T_1
C12A7	–6.02 ± 0.15	4994 ± 41	842 ± 5
C12A7+5T	–2.76 ± 0.14	3608 ± 35	840 ± 5
Eut-CA-CT	–2.93 ± 0.94	3745 ± 238	840 ± 37

5.2.4. Основные результаты изучения структурных и физико-химических свойств некристаллических фаз в системе CAT

Подводя итоги изложенному выше, можно сделать вывод, что в настоящей работе впервые проведено комплексное исследование структурных, термодинамических и реологических свойств стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$.

В результате спектральных исследований и различных физико-химических методов анализа показано, что при добавлении TiO_2 к стеклу состава C12A7 (серия (а)), а также при замене в нем атомов Al на Ti (серия (б)):

- алюминий находится в четырехкоординационном окружении; соотношение Q^4/Q^2 постоянное, КЧ(Ca) находится между 6 и 7, причем с увеличением TiO_2 оно уменьшается в серии (а) и остается неизменным в серии (б); КЧ(Ti) находится между 4 и 5, причем оно увеличивается с ростом содержания TiO_2;
- температура стеклования линейно уменьшается;
- вязкость стекла понижается, а плотность увеличивается;
- наблюдается отрицательное отклонение энтальпии смешения при 298.15 К от идеального поведения;
- не выявлено зависимости теплоемкости стекла вплоть до 10 масс.% TiO_2 в пределах ошибки эксперимента.

Показано, что в случае уменьшения соотношения $CaO–Al_2O_3$ при приблизительно постоянном количестве TiO_2 в составе стекол (серия (в)):

- алюминий находится в четырехкоординационном окружении; соотношение Q^4/Q^2 увеличивается; координационное число Ca уменьшается, а координационное число Ti повышается;
- температура стеклования увеличивается;
- повышается вязкость и уменьшается плотность стекла;
- теплоемкость стекла увеличивается.

Используемые в настоящей работе параметры потенциала Борна-Майера-Хаггинса для расчета различных структурных и физико-химических свойств стекол с помощью метода классической молекулярной динамики:

– с точки зрения структуры хорошо воспроизводят результаты эксперимента для Ca (КЧ(Ca) = 6.1÷6.3), несколько хуже для Al (КЧ(Al) = 4.5÷4.6); для Ti предсказание неудовлетворительное, КЧ(Ti) = 5.6÷5.7;
– количественно предсказывают теплоемкости стекол и расплавов, демонстрируют верные тенденции в зависимостях от состава энтальпии образования из оксидов и плотности, но при этом дают завышенные абсолютные значения.

Результаты исследования стекол системы $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ представлены в работах [66,118,120,121,123,124].

5.3. Свойства стекол в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ (CMA)

В трехкомпонентной системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ изучено влияние замещения атомов кальция в стекле состава C12A7 на атомы магния на структурные и физико-химические свойства стекол. Для этого исследован ряд составов вплоть до замещения четырех атомов Ca на Mg в формульной единице стекла C12A7 (C12A7, C11M1A7, C10M2A7, C9M3A7 и C8M4A7).

5.3.1. Структурные свойства

5.3.1.1. Локальное окружение Al

Результаты исследования стекол с помощью Al K-edge XANES-спектроскопии представлены на Рисунке 5.20. Во всех спектрах наблюдаются три пика (примерно при 1565, 1568.5 и 1582.5 эВ). Как уже отмечалось ранее, основной пик поглощения A около 1565 эВ соответствует переходу 1s-3p; его положение связано с координацией Al в структуре. Соотношение $^{[4]}Al/^{[6]}Al$ большого количества алюмосиликатных и оксидных минералов алюминия подробно обсуждалось в [125,126]. Второй пик B около 1568.5 эВ и малый пик B1 связаны с многократным рассеянием на нескольких атомных оболочках [127]. Последний широкий пик C около 1582.5 эВ соответствует многократному рассеянию от ближайших соседей тетраэдра AlO_4. Наличие этого пика указывает на то, что Al присутствует в четырехкоординационном окружении [127].

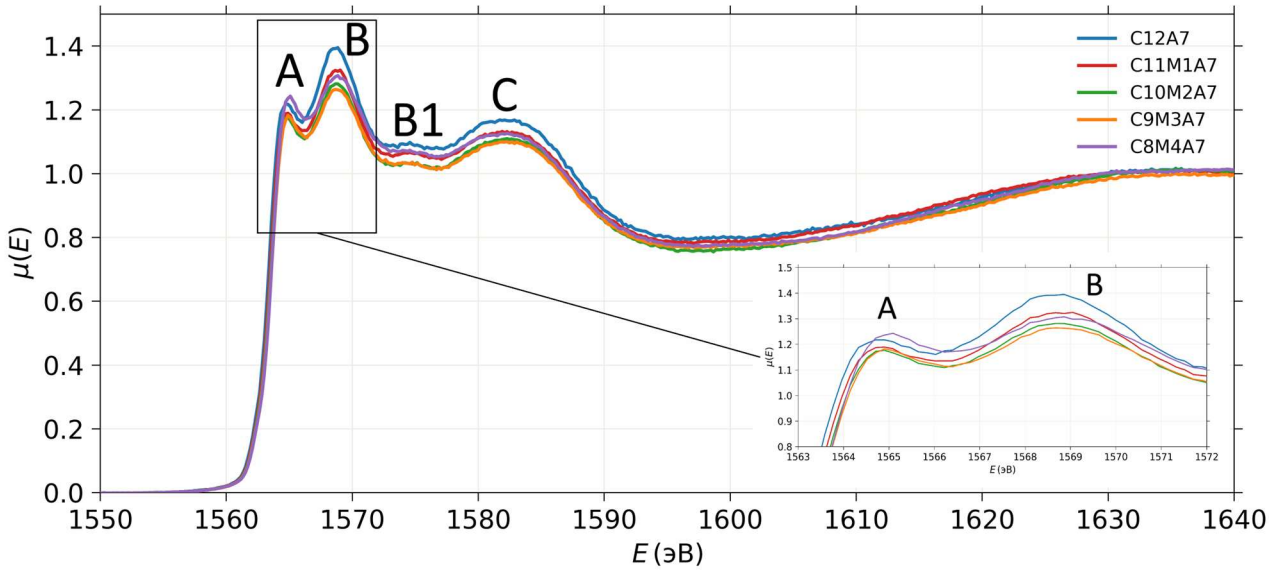


Рисунок 5.20 – Нормированные Al K-edge XANES спектры исследуемых стекол в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$

Анализируя положение основного пика поглощения A (1565 эВ) и принимая во внимание литературные данные [125,126], можно заключить, что во всех образцах Al находится в четырехкоординационном окружении. Дополнительным доказательством этого является наличие широкого пика C (1582.5 эВ) в Al K-edge XANES спектре.

Как уже было описано выше (см. пункт 5.2.1.1), в статье [21] авторы обнаружили корреляцию между соотношением относительной интенсивности пиков A и B в Al K-edge XANES спектрах и соотношением мостиковых и немостиковых соединений кислорода в составе стекла: чем более интенсивный пик B, тем больше немостиковых соединений кислорода. В стекле C12A7 было косвенно показано, что Al имеет окружение между Q^2 и Q^4 [21,41]. Анализируя соотношение пиков A и B в исследованных нами образцах (см. вставку на Рисунке 5.20), можно заметить, что для образца C8M4A7 (фиолетовая кривая) пик B имеет наименьшую относительную интенсивность, что означает, что в серии C12A7–C8M4A7 (с увеличением замены Ca на Mg) количество мостиковых кислородов увеличивается.

В дополнение к экспериментальному исследованию было проведено моделирование структуры стекла с помощью классической молекулярной динамики. Согласно результатам расчетов (см. Таблицу Г.3 в Приложении Г), координационное число Al составляет от 4.6 до 4.7 (в зависимости от состава) при температуре 300 К для всех исследованных стекол, что слабо согласуется с полученными экспериментальными данными. Длина связи Al–O – 1.75 Å. С ростом температуры координационное число Al в расплаве уменьшается, достигая 4.3÷4.5 (в зависимости от состава) при 2000 К.

5.3.1.2. Локальное окружение Ca

Результаты исследования стекол методом Ca K-edge XANES-спектроскопии представлены на Рисунке 5.21. Во всех спектрах наблюдается основной пик поглощения примерно при 4051 эВ, соответствующий переходу 1s-np. Кроме того, при более низкой энергии во всех спектрах наблюдался предпик около 4040 эВ, соответствующий переходу 1s-3d [128], и плечо около 4045 эВ. Во вставке на Рисунке 5.21 представлены предпики после вычитания базовой линии. Наличие и относительная интенсивность предпика связаны с локальным окружением Ca.

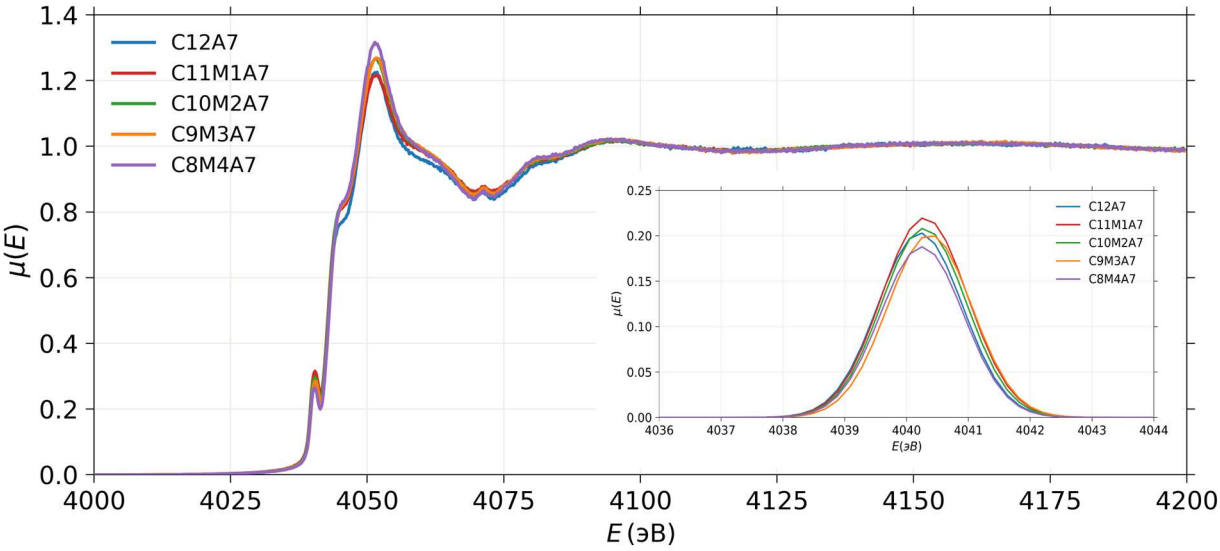


Рисунок 5.21 – Нормированные Ca K-edge XANES спектры исследуемых стекол в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$. Вставка: предпик после вычитания базовой линии

В случае отсутствия предпика Ca имеет октаэдрическую форму (как кристалл C3A [41]). Появление этого предпика соответствует нарушению симметрии и увеличению локального окружения. Относительная интенсивность предпиков всех исследованных в этой работе стекол одинакова в пределах ошибки эксперимента, что означает, что координационное число Ca во всех образцах принимает значения от 6 до 7. Анализируя положение предкраевого пика и принимая во внимание литературные данные [129], можно сделать вывод, что как и в стеклах с добавками TiO_2, Ca играет роль компенсатора заряда.

Согласно результатам моделирования с использованием классической молекулярной динамики (см. Таблицу Г.3 в Приложении Г), координационное число кальция в изучаемых стеклах варьируется в зависимости от состава в пределах 6.1÷6.3 что хорошо согласуется с полученными экспериментальными данными. Длина связи Ca–O выше, чем у Al–O, и равна

2.27 Å. При повышении температуры до 2000 К КЧ(Ca) в расплаве составляет 6.5÷6.7 (в зависимости от состава стекла).

5.3.1.3. Локальное окружение Mg

К сожалению, в настоящей работе не удалось провести экспериментальных измерений локального окружения Mg. Однако нами было проведено моделирование всех исследуемых стекол (см. Таблицу Г.3 в Приложении Г). Полученное при комнатной температуре значение КЧ(Mg) – 5.4÷5.6 (в зависимости от состава) при длине связи Mg–O, равной 2.12 Å, хорошо согласуется с результатами экспериментальных исследований в других родственных системах, содержащих MgO [139,140]. Противоречащие другим литературным данным результаты, полученные Шимодой и соавт. [141] с помощью ЯМР-спектроскопии ^{25}Mg, показали, что Mg находится в октаэдрическом окружении. Однако, в другой работе этих же авторов утверждается, что атомы Ca имеют КЧ 7÷8 [142]. Таким образом, результаты их работ качественно подтверждают, что КЧ Ca в стеклах больше, чем КЧ Mg [143].

Из проведенных расчетов с помощью классической молекулярной динамики в настоящей работе показано, что координационное число Mg в расплаве при 2000 К составляет 5.5÷5.6 (в зависимости от состава).

На основании изложенного выше можно сделать вывод, что используемые в настоящей работе параметры потенциала ВМН хорошо описывают структурные свойства некристаллических фаз в трехкомпонентной системе CaO–MgO–Al_2O_3 для атомов Ca и Mg; локальное окружение алюминия предсказывается хуже.

5.3.2. Термодинамические свойства

5.3.2.1. Изобарная теплоемкость

Изобарная теплоемкость двух образцов в системе CaO–MgO–Al_2O_3 (C10M2A7 и C8M4A7) была измерена методом ДСК в температурном интервале 370–830 К. Результаты эксперимента представлены на Рисунке 5.22 и в Таблице Д1 Приложения Д. Для удобства сравнения на рисунке также приведена теплоемкость стекла C12A7 (см. пункт 5.1.2.1). Видно, что при замене CaO на MgO в стекле C(12-n)M(n)A7 вплоть до 4 атомов Mg в формульной единице стекла нами не было обнаружено зависимости изобарной теплоемкости от состава в пределах ошибки эксперимента.

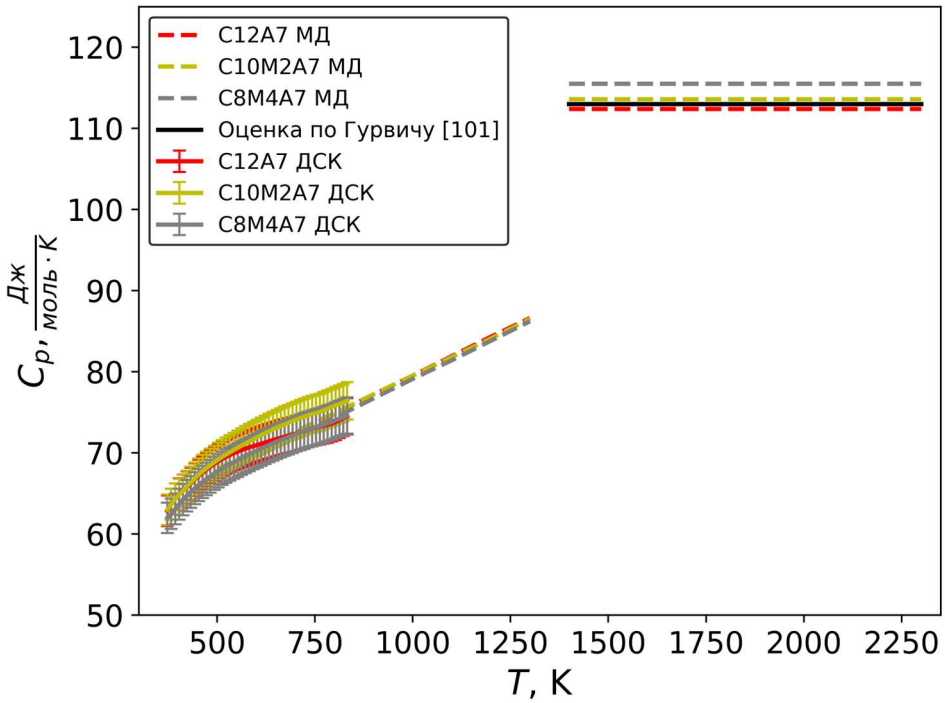


Рисунок 5.22 – Теплоемкость стекол C12A7, C10M2A7 и C8M4A7, измеренная методом ДСК (цветные сплошные линии), и рассчитанная теплоемкость стекол/расплавов C12A7, C10M2A7 и C8M4A7 методом классической молекулярной динамики (пунктирные линии). Черная сплошная линия – оценка теплоемкости расплавов C12A7, C10M2A7 и C8M4A7 по данным справочника Гурвича [101] (поскольку оценочные значения теплоемкости жидких CaO и MgO одинаковы [101], расчетная теплоемкость для всех исследованных образцов также одинакова)

В дополнение к экспериментальному исследованию нами был проведен расчет теплоемкости исследуемых стекол с использованием метода классической молекулярной динамики. Результаты также представлены на Рисунке 5.22 (пунктирные линии). Как можно видеть, абсолютное значение C_p для всех стекол и основной тренд (близкое значение C_p для стекол C12A7, C10M2A7 и C8M4A7) находятся в отличном согласии с результатами, полученными ДСК. Таким образом, мы можем сделать вывод, что параметры потенциала BMH, использованные в данной работе, дают адекватные оценки теплоемкости стекол.

Помимо теплоемкости стекол нами также была рассчитана теплоемкость исследуемых образцов в расплавленном состоянии с помощью метода классической молекулярной динамики. Результаты в диапазоне от 1400 до 2300 К также представлены на Рисунке 5.22. Как можно видеть, значения теплоемкости для расплавов C12A7 (112.4 Дж/(моль·К)), C10M2A7 (113.6 Дж/(моль·К)) и C8M4A7 (115.5 Дж/(моль·К)) близки друг к другу и хорошо согласуются с оценкой на основании данных справочника Гурвича (113.1 Дж/(моль·К)) [101], что косвенно подтверждает, что параметры потенциала BMH, использованные в настоящей работе, можно использовать для оценки теплоемкости расплавов в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$.

5.3.2.2. Энтальпия образования из оксидов

В системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ методом калориметрии сброса и растворения был исследован один образец стекла C8M4A7. Все исходные экспериментальные данные (масса образца, масса растворителя, номер сброса, температура комнаты, температура калориметра, количество растворителя, энтальпия растворения для каждого сброса) обобщены и приведены в Приложении Б (Таблица Б.5). Чтобы подтвердить состояние бесконечно разбавленного раствора при растворении стекла в свинцово-боратном расплаве (масса $2PbO·B_2O_3$ составляла 30.00 ± 0.05 г), была построена зависимость энтальпии растворения стекла C8M4A7 от мольной доли растворенного образца (Рисунок 5.23). Проведено две серии экспериментов и обнаружено, что в отличие от ранее изученных стекол (Ca40.10, C12A7 и C12A7+7T), для образца стекла C8M4A7 энтальпия растворения зависит от общего количества исследуемого образца в расплаве (т.е. область существования бесконечно разбавленного расплава заканчивается уже после первого сброса образца). Поэтому для получения корректного значения энтальпии растворения C8M4A7 в расплаве бората свинца при 1073 К, измеренные тепловые эффекты были аппроксимированы линейной функцией и экстраполированы на нулевую концентрацию образца в расплаве. Таким образом получено истинное значение энтальпии растворения ($\Delta_{раств}H$) образца стекла C8M4A7 в свинцово-боратном расплаве при 1073 К, равное 29.5 ± 1.4 кДж/моль.

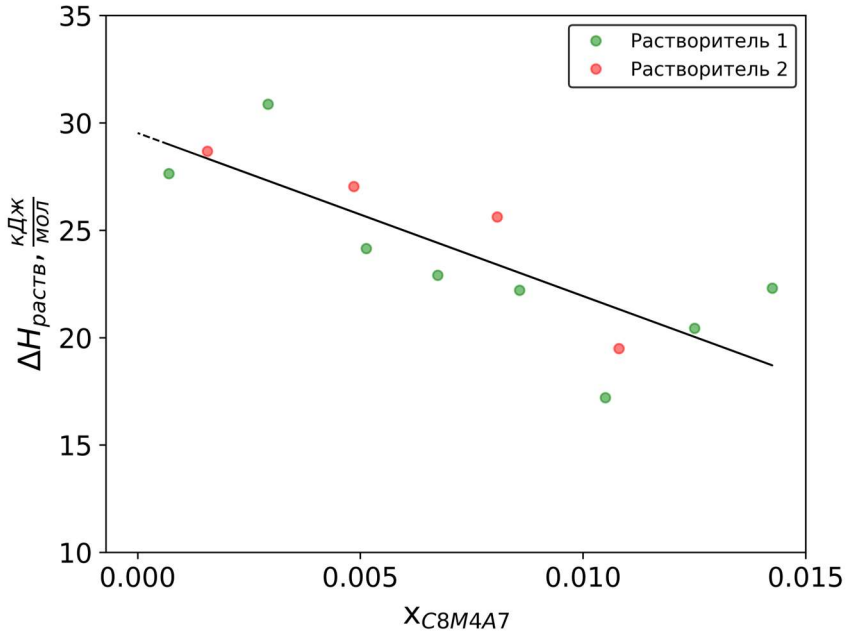


Рисунок 5.23 – Зависимость энтальпии растворения исследуемого образца C8M4A7 от мольной доли растворенного вещества в свинцово-боратном расплаве при 1073 К

Полученное значение энтальпии растворения было использовано для расчета энтальпии образования из оксидов стекла C8M4A7 ($\Delta_f H_{ox,298.15}(\text{C8M4A7, ст})$) с помощью

термохимического цикла, представленного в Таблице 5.14. Необходимые для расчета данные о свойствах чистых оксидов (CaO, MgO и Al_2O_3,) в кристаллических модификациях взяты из литературы [74,117]. Таким образом была рассчитана энтальпия образования из оксидов стекла C8M4A7, равная 20.6 ± 2.6 кДж/моль.

Таблица 5.14 – Термохимический цикл для расчета энтальпии образования из оксидов стекла C8M4A7

CaO $_{(кр,\ 298.15)}$ → CaO $_{(раств,\ 1073)}$	ΔH_1 = –7.08 ± 2.31 кДж/моль [117]
MgO $_{(кр,\ 298.15)}$ → MgO $_{(раств,\ 1073)}$	ΔH_2 = 42.09 ± 0.41 кДж/моль [74]
α-Al_2O_3 $_{(кр,\ 298.15)}$ → Al_2O_3 $_{(раств,\ 1073)}$	ΔH_3 = 120.12 ± 0.17 кДж/моль [74]
$(CaO)_{0.421}(MgO)_{0.211}(Al_2O_3)_{0.368}$ $_{(ст,\ 298.15)}$ → $(CaO)_{0.421}(MgO)_{0.211}(Al_2O_3)_{0.368}$ $_{(раств,\ 1073)}$	ΔH_4 = 29.5 ± 1.4 кДж/моль [наст. работа]
$0.421CaO_{(кр,\ 298.15)} + 0.211MgO_{(кр,\ 298.15)} + 0.368Al_2O_{3(кр,\ 298.15)}$ → $(CaO)_{0.421}(MgO)_{0.211}(Al_2O_3)_{0.368}$ $_{(ст,\ 298.15)}$	$\Delta_f H_{ox,298.15}(C8M4A7, ст)$ *
$\Delta_f H_{ox,298.15}(C8M4A7, ст) = 0.421\Delta H_1 + 0.211\Delta H_2 + 0.368\Delta H_3 - \Delta H_4 = 20.6 \pm 2.6$ кДж/моль	

* Результат получен при использовании целевого состава стекла C12A7 (см. Таблицу 3.2.б). Учет состава, определенного с помощью рентгенофлуоресцентного анализа (Таблица 3.2.б), приводит к изменению $\Delta_f H_{ox,298.15}(C12A7, ст)$ на 0.1 кДж/моль.

Поскольку невозможно синтезировать образец стекла M12A7 из-за слишком высокой температуры ликвидуса в системе MgO–Al_2O_3 и мгновенной кристаллизации стабильного кристаллического $MgAl_2O_4$, мы не можем выявить тенденции в зависимости от состава энтальпии образования из оксидов при 298.15 К для всей серии (C12A7–M12A7). Можно только сделать вывод, что значение $\Delta_f H_{ox}(298.15)$ для стекла C12A7 (Таблица 5.4) увеличивается с увеличением содержания MgO вплоть до 4 атомов Mg в формульной единице стекла (Рисунок 5.24).

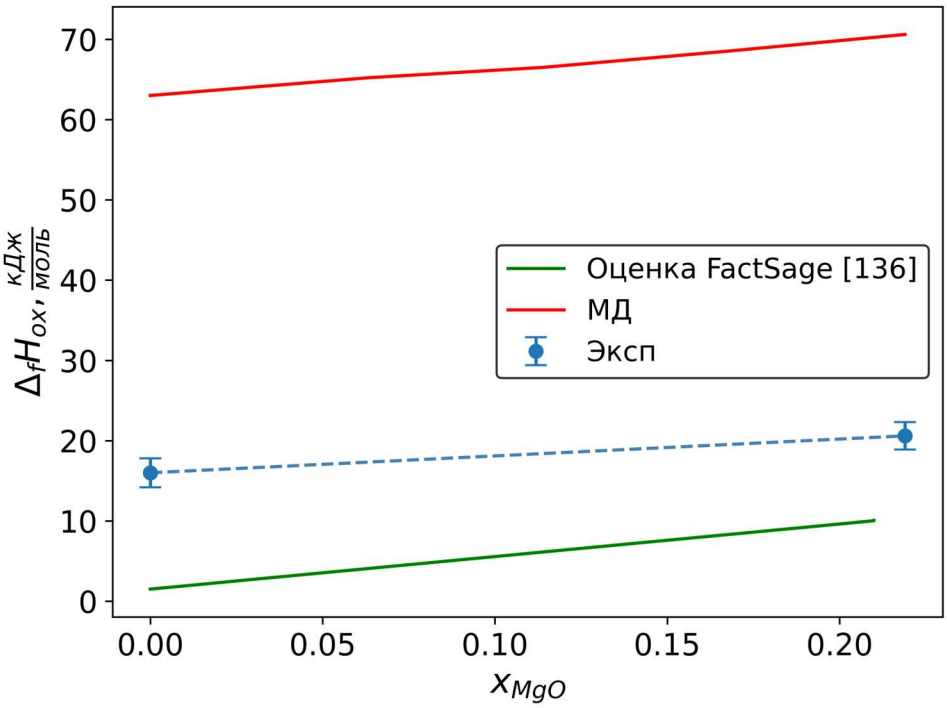


Рисунок 5.24 – Энтальпия образования из оксидов твердого раствора C12A7–C8M4A7 при 298.15 К: синие кружки – экспериментальные данные, полученные методом калориметрии сброса и растворения в настоящей работе для стекол C12A7 и C8M4A7 (см. Таблицы 5.4 и 5.14), зеленая сплошная кривая – оценка на основании данных FactSage (версия 8.3) [136], красная сплошная кривая – расчеты классической молекулярной динамики, полученные в настоящей работе

В дополнение к экспериментальному исследованию энтальпии образования из оксидов нами была проведена оценка этой величины для жидкого/аморфного состояния с помощью программного комплекса FactSage (версия 8.3) [136] и классической молекулярной динамики. Полученные результаты также представлены на Рисунке 5.24 (зеленая и красная кривые соответственно). Мы обнаружили аналогичную экспериментальным данным тенденцию: увеличение $\Delta_f H_{ox}(298.15)$ с увеличением замены CaO на MgO до 4 атомов Mg в формульной единице стекла. Однако следует отметить, что абсолютные значения энтальпии образования из оксидов значительно смещены по сравнению с полученными экспериментально методом калориметрии сброса и растворения. Таким образом, можно заключить, что используемые в настоящей работе параметры потенциала BMH позволяют получить правильную тенденцию в изменении с составом энтальпии образования из оксидов, но не корректные абсолютные значения. Кроме того, можно сделать вывод, что модели фаз системы $CaO–MgO–Al_2O_3$ в базе данных FactSage имеют неточности, и данные, которые мы определили экспериментально, могут быть в дальнейшем использованы при реоптимизации параметров.

5.3.2.3. Плотность и молярный объем

Результаты измерений плотности стекол методом Архимеда исследуемых стекол в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ представлены в Таблице 5.15. В целом, в серии образцов C12A7–C9M3A7 наблюдается уменьшение плотности. Для последнего стекла серии, C8M4A7, результат отличается; однако трудно сделать какой-либо статистически обоснованный вывод, поскольку доверительные интервалы погрешностей перекрываются для образцов C9M3A7 и C8M4A7. Полученные экспериментальные были данные использованы для расчета молярного объема, результаты также представлены в Таблице 5.15. Как видно из результатов, наблюдается уменьшение молярного объема стекла при замене CaO на MgO в матрице стекла C12A7.

Таблица 5.15 – Плотность (г/мл) и молярный объем (мл/моль) исследуемых стекол в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ при 298.15 К. Экспериментальная ошибка для *d* приведена в скобках

Образец	*M*, г/моль *	*d*, г/мл		V_m, мл/моль	
		эксп	расчет **	эксп	расчет **
C12A7	72.99	2.919(2)	3.19	25.0	22.9
C11M1A7	71.80	2.914(1)	3.18	24.6	22.7
C10M2A7	71.02	2.911(1)	3.20	24.4	22.3
C9M3A7	70.26	2.909(2)	3.20	24.2	22.0
C8M4A7	69.45	2.913(3)	3.20	23.8	21.8

* Состав стекол определен методом РФлА.
** Рассчитано с помощью метода классической молекулярной динамики.

В дополнение к экспериментальному исследованию плотность стекол была также рассчитана с помощью метода классической молекулярной динамики. Результаты представлены в Таблице 5.15. Как и в случае с трехкомпонентной системой $CaO–Al_2O_3–TiO_2$, расчетная плотность завышена на ~10% по сравнению с экспериментальными наблюдениями для всех образцов (см. пункт 5.2.2.3). Такое совпадение является следствием того, что в обеих системах использовались одинаковые параметры взаимодействия для компонентов CaO и Al_2O_3. Однако следует отметить, что молярный объем, рассчитанный с помощью МД (см. Таблицу 5.15), имеет ту же тенденцию для серии C12A7–C8M4A7, что отмечалась выше: V_m уменьшается с увеличением замены Ca на Mg в формульной единице стекла C12A7.

5.3.3. Реологические свойства

5.3.3.1. Температура стеклования

Результаты экспериментального определения температуры стеклования (как середины интервала стеклования) исследуемых стекол в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ при 298.15 К представлены на Рисунке 5.25.

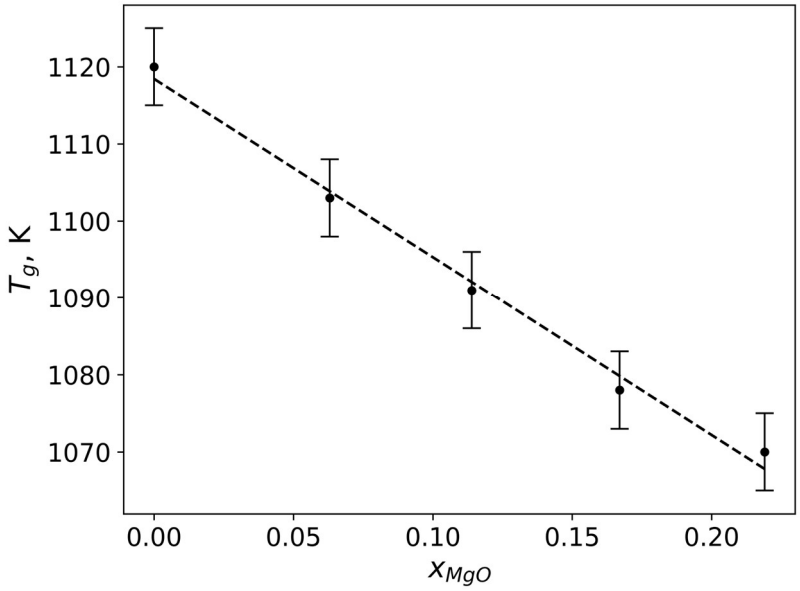


Рисунок 5.25 – Результаты определения температуры стеклования методом ДСК; x_{MgO} – мольная доля MgO в составе стекла C(12-n)M(n)A7

Из Рисунка 5.25 видно, что при замещении CaO на MgO в формульной матрице стекла C12A7 вплоть до четырех молекул MgO (C8M4A7) наблюдается линейная зависимость температуры стеклования от состава, которую в пределах погрешности измерений можно аппроксимировать уравнением:

$$T_g = (-231 \pm 12)x + (1118.4 \pm 1.6), \quad (5.4)$$

где x – мольная доля MgO в составе стекла C(12-n)M(n)A7.

5.3.4. Основные результаты изучения структурных и физико-химических свойств некристаллических фаз в системе CMA

В завершении раздела, посвященного изучению стекол C12A7 с частичным замещением кальция на магний, следует отметить, что в результате комплексного исследования стекол в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ показано, что:

- во всех исследованных образцах стекол Al находится в четырехкоординационном окружении, при этом в диапазоне составов C12A7–C8M4A7 увеличивается соотношение Q^4/Q^2; а КЧ(Ca) находится в диапазоне от 6 до 7;
- использованные в работе параметры потенциала Борна-Майера-Хаггинса классической молекулярной динамики дают хорошую оценку структурных свойств стекол при комнатной температуре для Ca (КЧ(Ca) = 6.1÷6.3) и Mg (КЧ(Mg) = 5.4÷5.6), но плохую оценку локального окружения алюминия (КЧ(Al) = 4.6÷4.7);
- плотность и молярный объем уменьшаются в серии C12A7–C8M4A7, при этом результаты МД завышают значения плотности стекол на ~10%;
- в диапазоне составов C12A7–C8M4A7 теплоемкость стекол в пределах ошибки эксперимента практически не зависит от состава; используемые параметры потенциала ВМН дают адекватные оценки теплоемкости стекол и удовлетворительные оценки теплоемкости расплавов;
- энтальпия образования из оксидов при 298.15 К больше для стекла C8M4A7, чем для стекла C12A7;
- энтальпия образования из оксидов, рассчитанные с помощью программного комплекса FactSage (версия 8.3) [136] и классической молекулярной динамики, демонстрируют схожие зависимости от состава стекол, но абсолютные значения значительно смещены по сравнению с данными, полученными экспериментально с помощью калориметрии сброса и растворения;
- температура стеклования в диапазоне составов C12A7–C8M4A7 линейно убывает при замещении CaO на MgO.

Если сформулировать более кратко, то замена CaO на MgO в стекле C12A7 приводит к увеличению соотношения Q^4/Q^2, понижению плотности и температуры стеклования, увеличению энтальпии образования из оксидов при температуре 298.15 К и практически не сказывается на значениях теплоемкости стекол в диапазоне температур 370–830 К, а также окружении Ca.

Результаты исследования стекол системы $CaO–MgO–Al_2O_3$ представлены в работах [119,120,123,144].

Подводя итоги изложенному в главах 3–5, можно сделать вывод, что цель настоящей работы – определение структурных и физико-химических свойств некристаллических фаз в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$, построение их физико-химических моделей и выявление закономерностей изменения свойств стекол при варьировании их химического состава – достигнута. В результате проведенных физико-химических исследований с

использованием комплекса современных инструментальных методов получены новые данные о структуре и свойствах стекол, образованных оксидами кальция, магния, алюминия и титана. Проанализировано влияние добавок оксидов титана и магния на свойства кальций-алюминатных стекол. Экспериментально обнаруженные закономерности коррелируют с расчетами, выполненными с использованием метода классической молекулярной динамики, хотя не во всех случаях получено количественное согласие между расчетом и экспериментом. Более подробно основные результаты и выводы представлены далее.

6. Основные результаты и выводы

В результате проведенных исследований синтезированы и охарактеризованы 12 образцов стекол в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$, экспериментально определены их структурные, термодинамические и реологические свойства. С помощью метода классической молекулярной динамики проведены расчеты свойств некристаллических фаз в изученных системах, показана возможность применимости такого подхода для оценки структуры и физико-химических свойств стекол.

1) По результатам измерений тепловых эффектов растворения в свинцово-боратном расплаве при 1073 К стекол $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ (недопированного и с 7 масс.% TiO_2) и $Ca_8Mg_4Al_{14}O_{33}$ определены энтальпии их образования из оксидов при $T_{ref} = 298.15$ К; показано, что при допировании матрицы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ оксидом титана наблюдается отрицательное отклонение энтальпии смешения от идеального поведения, а замена CaO на MgO в стекле состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ приводит к увеличению энтальпии образования из оксидов при 298.15 К.
2) По результатам измерений изобарной теплоемкости стекол разного состава в системах $CaO–Al_2O_3$, $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$ методами адиабатической вакуумной калориметрии (10–360 К) и ДСК (370–830 К) показано, что при допировании матрицы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ оксидом титана или замещении алюминия на титан теплоемкость стекол не изменяется вплоть до 10 масс.% TiO_2 в пределах ошибки эксперимента; при уменьшении соотношения CaO/Al_2O_3 при постоянном количестве TiO_2 теплоемкость стекла увеличивается, а замена CaO на MgO в стекле состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ в пределах погрешности измерений не сказывается на значениях теплоемкости стекол выше 370 К.
3) На основании результатов XANES-спектроскопии получены сведения о локальном окружение Ca (КЧ от 6 до 7), Al (КЧ 4), Ti (КЧ от 4 до 5) в стеклах систем $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$ при 298.15 К. Показано, что при уменьшении соотношения CaO/Al_2O_3 при постоянном количестве TiO_2 соотношение Q^4/Q^2 увеличивается, координационное число – КЧ (Ca) – уменьшается, а КЧ (Ti) повышается; замена CaO на MgO в стекле состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ приводит к увеличению соотношения числа мостиковых атомов кислорода Q^4/Q^2.
4) Анализ результатов измерений плотности стекол методом Архимеда при 298.15 К свидетельствует о том, что при введении оксида титана или замещении алюминия на титан в матрице $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ плотность стекол увеличивается, в то время как замена CaO на MgO или уменьшение соотношения CaO/Al_2O_3 при постоянном количестве TiO_2 приводит к уменьшению плотности по сравнению со стеклом состава $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$.
5) Температура стеклования исследованных стекол понижается в результате допирования

матрицы $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ оксидом титана, при замещении алюминия на титан и при замене CaO на MgO. При уменьшении соотношения CaO/Al_2O_3 при постоянном количестве TiO_2 температура стеклования увеличивается. Вязкость и температура стеклования для стекол заданного состава изменяются с составом симбатно.

6) Метод классической молекулярной динамики с потенциалом Борна-Майера-Хаггинса позволяет адекватно описать координационные числа Ca и Mg, а также теплоемкость стекол и расплавов в системах $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ и $CaO–MgO–Al_2O_3$, несколько хуже описывает КЧ (Al), плохо предсказывает локальное окружение Ti, дает завышенные значения плотности и энтальпии образования из оксидов, при этом верно воспроизводит общие закономерности изменения этих свойств при варьировании состава стекол.

7. Список литературы

1. Paul A. Chemistry of glasses. Springer Science & Business Media, 1989.
2. Singh V.P., Badiger N.M., Kaewkhao J. Radiation shielding competence of silicate and borate heavy metal oxide glasses: Comparative study // J Non Cryst Solids. 2014. Vol. 404. P. 167–173.
3. O'Connell P.A., McKenna G.B. Arrhenius-type temperature dependence of the segmental relaxation below T_g // J Chem Phys. 1999. Vol. 110, № 22. P. 11054–11060.
4. Schmelzer J., Tropin T. Glass transition, crystallization of glass-forming melts, and entropy // Entropy. 2018. Vol. 20, № 2. P. 103.
5. Douglas J. Weak and strong gels and the emergence of the amorphous solid state // Gels. 2018. Vol. 4, № 1. P. 19.
6. Geiger C.A. et al. Enthalpies of formation of $CaAl_4O_7$ and $CaAl_{12}O_{19}$ (hibonite) by high temperature, alkali borate solution calorimetry // Geochim Cosmochim Acta. 1988. Vol. 52, № 6. P. 1729–1736.
7. Oliveira I.R., Ortega F.S., Pandolfelli V.C. Hydration of CAC cement in a castable refractory matrix containing processing additives // Ceram Int. 2009. Vol. 35, № 4. P. 1545–1552.
8. Shepherd E., Rankin GA. The binary systems of alumina with silica, lime and magnesia // Am J Sci. 1909. Vol. 28. P. 293–333.
9. Nityanand N., Alan Fine H. The effect of TiO_2 additions and oxygen potential on liquidus temperatures of some $CaO–Al_2O_3$ melts // Metall Trans B. 1983. Vol. 14B. P. 685–692.
10. Nurse R., Welch J. The $CaO–Al_2O_3$ system in a moisture-free atmosphere // Trans Br Ceram Soc. 1965. Vol. 64, № 9. P. 409–418.
11. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. Phase diagram of $CaO–Al_2O_3$ system // Ceram Int. 2001. Vol. 27, № 1. P. 25–28.
12. Tan J. et al. Thermodynamic descriptions of the $CaO–Al_2O_3$ and $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ systems over the whole composition and temperature ranges // J Am Chem Soc. 2024. Vol. 107, № 9. P. 6388–6409.
13. Anthony J.W. Handbook of mineralogy. Vol. 3: Halides, hydroxides and oxides. Mineral Data Pub, 1997.
14. Nurse R., Welch J. The $12CaO7Al_2O_3$ phase in the $CaO–Al_2O_3$ system // Trans Br Ceram Soc. 1965. Vol. 64, № 6. P. 323–332.
15. Imlach J.A., Glasser F.P. Phase equilibria in the system $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ // Trans Br Ceram Soc. 1968. Vol. 67. P. 581–609.

16. Hallstedl B. Assessment of the $CaO–Al_2O_3$ System // J Am Chem Soc. 1990. Vol. 73, № 1. P. 15–23.
17. Ball R., Mignanelli M., Barry T. The calculation of phase equilibria of oxide core-concrete systems // J Nucl Mater. 1993. Vol. 201. P. 238–249.
18. Eriksson G., Pelton A.D. Critical evaluation and optimization of the thermodynamic properties and phase diagrams of the $CaO–Al_2O_3$, $Al_2O_3–SiO_2$, and $CaO–Al_2O_3–SiO_2$ systems // Metall Trans B. 1993. Vol. 24, № 5. P. 807–816.
19. Mao H., Selleby M., Sundman B. A re-evaluation of the liquid phases in the $CaO–Al_2O_3$ and $MgO–Al_2O_3$ systems // Calphad. 2004. Vol. 28, № 3. P. 307–312.
20. Li Y. et al. Phase diagram assessment of $CaO–Al_2O_3–La_2O_3$ system // Can Metall Q. 2017. Vol. 56, № 3. P. 245–251.
21. Neuville D.R. et al. The structure of crystals, glasses, and melts along the $CaO–Al_2O_3$ join: Results from Raman, Al L- and K-edge X-ray absorption, and ^{27}Al NMR spectroscopy // Am Mineral. 2010. Vol. 95, № 10. P. 1580–1589.
22. Hörkner W., Müller-Buschbaum Hk. Zur kristallstruktur von $CaAl_2O_4$ // J Inorg Nucl Chem. 1976. Vol. 38, № 5. P. 983–984.
23. Iuga D. et al. NMR heteronuclear correlation between quadrupolar nuclei in solids // J Am Chem Soc. 2005. Vol. 127, № 33. P. 11540–11541.
24. Goodwin D.W., Lindop A.J. The crystal structure of $CaO·2Al_2O_3$ // Acta Crystallogr B. 1970. Vol. 26, № 9. P. 1230–1235.
25. Mondal P., Jeffery J.W. The crystal structure of tricalcium aluminate, $Ca_3Al_2O_6$ // Acta Crystallogr B. 1975. Vol. 31, № 3. P. 689–697.
26. Utsunomiya A. et al. Structure refinement of $CaO·6Al_2O_3$ // J Solid State Chem. 1988. Vol. 75, № 1. P. 197–200.
27. Jerebtsov D.A., Mikhailov G.G. Phase diagram of $CaO–Al_2O_3$ system // Ceram Int. 2001. Vol. 27, № 1. P. 25–28.
28. Boysen H. et al. Structure and oxygen mobility in mayenite ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$): a high-temperature neutron powder diffraction study // Acta Crystallogr B. 2007. Vol. 63, № 5. P. 675–682.
29. Trofymluk O. et al. Energetics of formation and oxidation of microporous calcium aluminates: a new class of electrides and ionic conductors // Chem Mater. 2005. Vol. 17, № 22. P. 5574–5579.
30. Visbal H. et al. Exploring the capability of mayenite ($12CaO·7Al_2O_3$) as hydrogen storage material // Sci Rep. Nature Research, 2021. Vol. 11, № 1. P. 6278.
31. Kim S.W. et al. Synthesis of a room temperature stable $12CaO·7Al_2O_3$ electride from the melt and its application as an electron field emitter // Chem Mater. 2006. Vol. 18, № 7. P. 1938–1944.

32. Watauchi S. et al. Crystal growth of $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ by the floating zone method // J Cryst Growth. 2002. Vol. 237–239. P. 801–805.
33. Palacios L. et al. Structure and electrons in mayenite electrides // Inorg Chem. 2008. Vol. 47, № 7. P. 2661–2667.
34. King E.G. Heat capacities at low temperatures and entropies at 298.16 K of crystalline calcium and magnesium aluminates // Contrib Mineral Thermodynamics Branch, Region III, Bureau of Mines. 1955. Vol. 59. P. 218–219.
35. Bonnickson K.R. High temperature heat contents of aluminates of calcium and magnesium // Contrib Mineral Thermodynamics Branch, Region III, Bureau of Mines. 1955. Vol. 59. P. 220–221.
36. Coughlin J.P. Heats of formation of crystalline $CaO·Al_2O_3$, $12CaO·7Al_2O_3$ and $3CaO·Al_2O_3$ // J Am Chem Soc. 1956. Vol. 78, № 21. P. 5479–5482.
37. McMillan P.F. et al. A structural investigation of $CaO–Al_2O_3$ glasses via ^{27}Al MAS-NMR // J Non Cryst Solids. 1996. Vol. 195, № 3. P. 261–271.
38. Drewitt J.W.E. et al. Development of chemical and topological structure in aluminosilicate liquids and glasses at high pressure // J Phys: Condens Matter. 2015. Vol. 27, № 10. P. 105103.
39. Neuville D.R., Cormier L., Massiot D. Al coordination and speciation in calcium aluminosilicate glasses: Effects of composition determined by ^{27}Al MQ-MAS NMR and Raman spectroscopy // Chem Geol. 2006. Vol. 229, № 1–3. P. 173–185.
40. Drewitt J.W.E. et al. Structural transformations on vitrification in the fragile glass-forming system $CaAl_2O_4$ // Phys Rev Lett. 2012. Vol. 109, № 23. P. 235501.
41. Neuville D.R. et al. Environments around Al, Si, and Ca in aluminate and aluminosilicate melts by X-ray absorption spectroscopy at high temperature // Am Mineral. 2008. Vol. 93, № 1. P. 228–234.
42. McMillan P., Piriou B. Raman spectroscopy of calcium aluminate glasses and crystals // J Non Cryst Solids. 1983. Vol. 55, № 2. P. 221–242.
43. Drewitt J.W.E. et al. Structure of liquid tricalcium aluminate // Phys Rev B. 2017. Vol. 95, № 6. P. 064203.
44. Neuville D.R. et al. Al speciation and Ca environment in calcium aluminosilicate glasses and crystals by Al and Ca K-edge X-ray absorption spectroscopy // Chem Geol. 2004. Vol. 213, № 1–3. P. 153–163.
45. Krupka K.M., Robie R.R., Hemingway B.S. // Am Mineral. 1979. Vol. 64. P. 86–110.
46. de Ligny D., Westrum E.F. Entropy of calcium and magnesium aluminosilicate glasses // Chem Geol. 1996. Vol. 128, № 1–4. P. 113–128.

47. Richet P. et al. Aluminum speciation, vibrational entropy and short-range order in calcium aluminosilicate glasses // Geochim Cosmochim Acta. 2009. Vol. 73, № 13. P. 3894–3904.
48. Richet P., Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of wollastonite, pseudowollastonite and $CaSiO_3$ glass and liquid // Eur J Mineral. 1991. Vol. 3, № 3. P. 475–484.
49. Richet P., Robie R.A., Hemingway B.S. Entropy and structure of silicate glasses and melts // Geochim Cosmochim Acta. 1993. Vol. 57, № 12. P. 2751–2766.
50. Robie R.A., Hemingway B.S., Wilson W.H. Low-temperature heat capacities and entropies of feldspar glasses and of anorthite // Am Mineral. 1978. Vol. 63, № 1–2. P. 109–123.
51. Navrotsky A. et al. A thermochemical study of glasses and crystals along the joins silica-calcium aluminate and silica-sodium aluminate // Geochim Cosmochim Acta. 1982. Vol. 46, № 11. P. 2039–2047.
52. El Hayek R. et al. Structure and properties of lime alumino-borate glasses // Chem Geol. 2017. Vol. 461. P. 75–81.
53. Sipp A., Richet P. Equivalence of volume, enthalpy and viscosity relaxation kinetics in glass-forming silicate liquids // J Non Cryst Solids. 2002. Vol. 298, № 2–3. P. 202–212.
54. Stolyarova V.L., Shornikov S.I., Shultz M.M. High-temperature mass spectrometric study of the thermodynamic properties of the $CaO–Al_2O_3$ system // Rapid Commun Mass Spectrom. 1995. Vol. 9, № 8. P. 686 – 692.
55. Kondratiev A., Hayes P.C., Jak E. Development of a quasi-chemical viscosity model for fully liquid slags in the Al_2O_3–CaO–‘FeO’–MgO–SiO_2 system. Part 3. Summary of the model predictions for the Al_2O_3–CaO–MgO–SiO_2 system and its sub-systems // ISIJ International. 2006. Vol. 46, № 3. P. 375–384.
56. Мазурин О.В., Стрельцина М.В., Швайко-Швайковская Т.П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Ленинград: Наука, 1973–1998. Т. I–VI.
57. Chen Y. et al. Ontology-based digital infrastructure for data-driven glass development // Adv Eng Mater. 2025. Vol. 27, № 8. P. 2401560.
58. Li W. et al. Experimental investigation of the $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ system: Isothermal section of 1500 °C and liquidus projection // J Alloys Compd. 2024. Vol. 980. P. 173639.
59. Lee J., Park S., Jung I.-H. Experimental investigation of the slags co-saturated with CaO and MgO in the $CaO–MgO–Al_2O_3$ system and reassessment of the ternary $CaO–MgO–Al_2O_3$ phase diagram // Metall Mater Trans B. 2023. Vol. 54, № 6. P. 3259–3269.
60. Jung I.-H., Decterov S.A., Pelton A.D. Critical thermodynamic evaluation and optimization of the $MgO–Al_2O_3$, $CaO–MgO–Al_2O_3$, and $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ Systems // J Phase Equilibria Diffus. 2004. Vol. 25, № 4. P. 329–345.

61. Xu J.-F. et al. Experimental measurements and modelling of viscosity in $CaO–Al_2O_3–MgO$ slag system // Ironmak Steelmak. 2011. Vol. 38, № 5. P. 329–337.
62. Sugimura T. et al. Effect of Li_2O addition on crystallization behavior of $CaO–Al_2O_3–MgO$ based inclusions // ISIJ International. 2011. Vol. 51, № 12. P. 1982–1986.
63. Farges F., Neuville D.R., Brown G.E. Structural investigation of platinum solubility in silicate glasses // Am Mineral. 1999. Vol. 84, № 10. P. 1562–1568.
64. Newville M. Larch: An analysis package for XAFS and related spectroscopies // J Phys Conf Ser. 2013. Vol. 430, № 1. P. 012007.
65. Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L. Low-temperature heat capacity of 1-bromoperfluorooctane // J Chem Thermodyn. 1997. Vol. 29, № 6. P. 623–637.
66. Arkhipin A.S. et al. Thermodynamic properties of selected glasses in the $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ system // J Non Cryst Solids. 2023. Vol. 603. P. 122098.
67. Voronin G.F., Kutsenok I.B. Universal method for approximating the standard thermodynamic functions of solids // J Chem Eng Data. 2013. Vol. 58, № 7. P. 2083–2094.
68. Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F. CpFit program for approximation of heat capacities and enthalpies by Einstein-Planck functions sum // Calphad. 2018. Vol. 61. P. 50–61.
69. Kozin N.Yu. et al. Thermodynamic properties of synthetic zeolite – mordenite // Thermochim Acta. 2020. Vol. 688. P. 178600.
70. Standard Material 720, Synthetic Sapphire (α-Al_2O_3), National Bureau of Standards, 1982.
71. Richet P. et al. Water and the density of silicate glasses // Contrib Mineral Petrol. 2000. Vol. 138, № 4. P. 337–347.
72. Neuville D.R., Richet P. Viscosity and mixing in molten (Ca, Mg) pyroxenes and garnets // Geochim Cosmochim Acta. 1991. Vol. 55, № 4. P. 1011–1019.
73. Richet P., Robie R.A., Hemingway B.S. Low-temperature heat capacity of diopside glass ($CaMgSi_2O_6$): A calorimetric test of the configurational-entropy theory applied to the viscosity of liquid silicates // Geochim Cosmochim Acta. 1986. Vol. 50, № 7. P. 1521–1533.
74. Navrotsky A. Progress and new directions in calorimetry: a 2014 perspective // J Am Ceram Soc. 2014. Vol. 97, № 11. P. 3349–3359.
75. Arkhipin A.S. et al. Thermodynamic properties of $(CaO)_{0.5}(Al_2O_3)_{0.1}(SiO_2)_{0.4}$ glass // Russ J Phys Chem A. 2024. Vol. 98, № 12. P. 2681–2690.
76. Jakse N., Alvares C.M.S., Pisch A. *Ab initio* based interionic interactions in calcium aluminotitanate oxide melts: structure and diffusion // J Phys: Condens Matter. 2021. Vol. 33, № 28. P. 285401.

77. Lacks D.J., Rear D.B., Van Orman J.A. Molecular dynamics investigation of viscosity, chemical diffusivities and partial molar volumes of liquids along the $MgO–SiO_2$ join as functions of pressure // Geochim Cosmochim Acta. 2007. Vol. 71, № 5. P. 1312–1323.
78. Guillot B., Sator N. A computer simulation study of natural silicate melts. Part I: Low pressure properties // Geochim Cosmochim Acta. 2007. Vol. 71, № 5. P. 1249–1265.
79. Mitchell P.J., Fincham D. Shell model simulations by adiabatic dynamics // J Phys: Condens Matter. 1993. Vol. 5, № 8. P. 1031–1038.
80. Hohenberg P., Kohn W. Inhomogeneous electron gas // Phys Rev. 1964. Vol. 136, № 3B. P. B864–B871.
81. Kohn W., Sham L.J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects // Phys Rev. 1965. Vol. 140, № 4A. P. A1133–A1138.
82. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular dynamics for open-shell transition metals // Phys Rev B. 1993. Vol. 48, № 17. P. 13115–13118.
83. Kresse G., Hafner J. *Ab initio* molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium // Phys Rev B. 1994. Vol. 49, № 20. P. 14251–14269.
84. Kresse G., Furthmüller J. Efficiency of *ab-initio* total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set // Comput Mater Sci. 1996. Vol. 6, № 1. P. 15–50.
85. Kresse G., Joubert D. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method // Phys Rev B. 1999. Vol. 59, № 3. P. 1758–1775.
86. Sun J., Ruzsinszky A., Perdew J.P. Strongly constrained and appropriately normed semilocal density functional // Phys Rev Lett. 2015. Vol. 115, № 3. P. 036402.
87. Monkhorst H.J., Pack J.D. Special points for Brillouin-zone integrations // Phys Rev B. 1976. Vol. 13, № 12. P. 5188–5192.
88. Blöchl P.E., Jepsen O., Andersen O.K. Improved tetrahedron method for Brillouin-zone integrations // Phys Rev B. 1994. Vol. 49, № 23. P. 16223–16233.
89. Carré A. et al. Developing empirical potentials from *ab initio* simulations: The case of amorphous silica // Comput Mater Sci. 2016. Vol. 124. P. 323–334.
90. Gissinger J.R. et al. Type label framework for bonded force fields in LAMMPS // J Phys Chem B. 2024. Vol. 128, № 13. P. 3282–3297.
91. Rang M., Kresse G. First-principles study of the melting temperature of MgO // Phys Rev B. 2019. Vol. 99, № 18. P. 184103.
92. Taniuchi T., Tsuchiya T. The melting points of MgO up to 4 TPa predicted based on *ab initio* thermodynamic integration molecular dynamics // J Phys: Condens Matter. 2018. Vol. 30, № 11. P. 114003.

93. Haskins J.B. et al. Thermodynamic and transport properties of meteor melt constituents from *ab initio* simulations: $MgSiO_3$, SiO_2, and MgO // J Appl Phys. 2019. Vol. 125, № 23.
94. Karki B.B., Bhattarai D., Stixrude L. First-principles calculations of the structural, dynamical, and electronic properties of liquid MgO // Phys Rev B. 2006. Vol. 73, № 17. P. 174208.
95. Victor A.C., Douglas T.B. Thermodynamic properties of magnesium oxide and beryllium oxide from 298 to 1,200 K // J Res Natl Bur Stand A Phys Chem. 1963. Vol. 67A, № 4. P. 325.
96. Pankratz L.B., Kelley K.K. Thermodynamic data for magnesium oxide (periclase) // US Bureau of Mines. 1963. Vol. 6295. P. 1–7.
97. Richet P., Fiquet G. High-temperature heat capacity and premelting of minerals in the system $MgO–CaO–Al_2O_3–SiO_2$ // J Geophys Res Solid Earth. 1991. Vol. 96, № B1. P. 445–456.
98. Wilkhs G.B. The specific heat of magnesium and aluminum oxides at high temperatures // J Am Ceram Soc. 1932. Vol. 15, № 1. P. 72–77.
99. Цагарешвили Д.Ш., Гвелесиани Г.Г. Энтальпия и теплоемкость окиси магния при высоких температурах // Теплофизика высоких температур. 1974. Т. 1. С. 208–210.
100. Кантор П.Б., Фомичев Е.Н. Измерение энтальпии и теплоемкости окиси магния и двуокиси циркония в интервале температур 1200–2500 К // Теплофизические свойства твердых тел при высоких температурах. 1969. Т. 1. С. 406–408.
101. Глушко В.П. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ, Том III, IV. Москва: Наука, 1981. 472 с.
102. Saxena S.K., Zhang J. Thermochemical and pressure-volume-temperature systematics of data on solids, examples: Tungsten and MgO // Phys Chem Miner. 1990. Vol. 17, № 1. P. 45–51.
103. de Koker N., Karki B.B., Stixrude L. Thermodynamics of the $MgO–SiO_2$ liquid system in Earth's lowermost mantle from first principles // Earth Planet Sci Lett. 2013. Vol. 361. P. 58–63.
104. Stebbins J.F., Carmichael I.S.E., Moret L.K. Heat capacities and entropies of silicate liquids and glasses // Contrib Mineral Petrol. 1984. Vol. 86, № 2. P. 131–148.
105. Lange R.A., Navrotsky A. Heat capacities of Fe_2O_3-bearing silicate liquids // Contrib Mineral Petrol. 1992. Vol. 110, № 2–3. P. 311–320.
106. Dubrovinsky L.S., Saxena S.K. Thermal expansion of periclase (MgO) and tungsten (W) to melting temperatures // Phys Chem Miner. 1997. Vol. 24, № 8. P. 547–550.
107. Fiquet G., Richet P., Montagnac G. High-temperature thermal expansion of lime, periclase, corundum and spinel // Phys Chem Miner. 1999. Vol. 27, № 2. P. 103–111.
108. Reeber R.R., Goessel K., Wang K. Thermal expansion and molar volume of MgO, periclase, from 5 to 2900 K // Eur J Mineral. 1995. Vol. 7, № 5. P. 1039–1048.

109. Lacks D.J., Rear D.B., Van Orman J.A. Molecular dynamics investigation of viscosity, chemical diffusivities and partial molar volumes of liquids along the $MgO–SiO_2$ join as functions of pressure // Geochim Cosmochim Acta. 2007. Vol. 71, № 5. P. 1312–1323.
110. Arkhipin A.S. et al. A molecular dynamics simulation study of crystalline and liquid MgO // Ceramics. 2024. Vol. 7, № 3. P. 1187–1203.
111. Zaki A. et al. Investigation of $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ mayenite for hydration/dehydration thermochemical energy storage // J Energy Storage. 2020. Vol. 31. P. 101647.
112. Palacios L. et al. Crystal structures and in-situ formation study of mayenite electrides // Inorg Chem. 2007. Vol. 46, № 10. P. 4167–4176.
113. Oprea C., Togan D., Popescu C. Structure and properties of glasses with a low amount of SiO_2 in a quaternary system of $Al_2O_3–SiO_2–CaO–MgO$ // Thermochim Acta. 1992. Vol. 194. P. 165–173.
114. Пономарев Иван Федорович. Стеклообразное состояние и расстекловывание // Известия ТПУ. 1923. С. 42–55.
115. Chang S.S., Bestula A.B. Heat capacities of selenium crystal (trigonal), glass, and liquid from 5 to 360 K // J Chem Thermodyn. 1974. Vol. 6. P. 325–344.
116. Chang S.S., Horman J.A., Bestul A.B. Heat capacities and related thermal data for diethyl phthalate crystal, glass, and liquid to 360 °K // J Res Natl Bur Stand A Phys Chem. 1967. Vol. 71A, № 4. P. 293–305.
117. Cheng J., Navrotsky A. Energetics of $La_{1-x}A_xCrO_{3-\delta}$ perovskites (A=Ca or Sr) // J Solid State Chem. 2005. Vol. 178, № 1. P. 234–244.
118. Arkhipin A.S. et al. Structural and physico-chemical properties of glasses in the $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ system // Abstract Compendium of the 26th International Congress on Glass (ICG-2022). Berlin, Germany. 2022. P. 19.
119. Arkhipin A. et al. Structural and physico-chemical properties of selected glasses in the $(Ca_{1-x}Mg_x)O–Al_2O_3$ system // XVIIIth Conference of the European Ceramic Society (XVIII ECerS). Lyon, France. 2023. P. 1.
120. Arkhipin A.S. et al. Experimental study and molecular dynamics simulation of physico-chemical properties of glasses in the $CaO–MgO–Al_2O_3–TiO_2$ System // XXIV International Conference on Chemical Thermodynamics in Russia (RCCT-2024), Book of Abstracts. Ivanovo, Russia. 2024. P. 155.
121. Arkhipin A., Pisch A., Uspenskaya I. Thermodynamic properties of glassy mayenite and the impact of titania additives // USTV-DGG Joint Meeting. Orléans, France. 2023. P. 1.

122. Жомин Г.М., Архипин А.С. Термодинамические свойства майенита в аморфном состоянии // Материалы Международного молодежного научного форума Ломоносов-2022. Москва, Россия. 2022. С. 763.
123. Архипин А.С., Pisch A., Успенская И.А. Физико-химические свойства стекол в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2–MgO$ // X Всероссийская конференция (с международным участием) Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов: Сборник тезисов докладов. Санкт-Петербург, Россия. 2023. С. 149–150.
124. Жомин Г.М. и др. Влияние добавки TiO_2 на физико-химические свойства аморфного алюмината кальция $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ // X Всероссийская конференция (с международным участием) Высокотемпературная химия оксидных систем и материалов: Сборник тезисов докладов. Санкт-Петербург, Россия. 2023. С. 166–168.
125. Li D. et al. Al K-edge XANES spectra of aluminosilicate minerals // Am Mineral. 1995. Vol. 80, № 5–6. P. 432–440.
126. Ildefonse P. et al. Aluminium x-ray absorption near edge structure in model compounds and Earth's surface minerals // Phys Chem Miner. 1998. Vol. 25, № 2. P. 112–121.
127. Cabaret D. et al. Full multiple-scattering calculations on silicates and oxides at the Al K edge // J Phy: Condens Matter. 1996. Vol. 8, № 20. P. 3691–3704.
128. Combes J.M., Brown Jr G.E., Waychunas G.A. X-ray absorption study of the local Ca environment in silicate glasses // XAFS VI, Sixth Int'l Conf on X-ray Absorption Fine Structure. 1991. P. 312–314.
129. Cicconi M.R. et al. Ca neighbors from XANES spectroscopy: A tool to investigate structure, redox, and nucleation processes in silicate glasses, melts, and crystals // Am Mineral. 2016. Vol. 101, № 5. P. 1232–1235.
130. Farges F., Brown G.E., Rehr J.J. Coordination chemistry of Ti(IV) in silicate glasses and melts: I. XAFS study of titanium coordination in oxide model compounds // Geochim Cosmochim Acta. 1996. Vol. 60, № 16. P. 3023–3038.
131. Navrotsky A. Progress and new directions in high temperature calorimetry // Phys Chem Miner. 1977. Vol. 2, № 1–2. P. 89–104.
132. Putnam R.L. et al. Thermodynamics of formation for zirconolite ($CaZrTi_2O_7$) from T=298.15 K to T=1500 K // J Chem Thermodyn. 1999. Vol. 31, № 2. P. 229–243.
133. Linton J., Navrotsky A., Fei Y. The thermodynamics of ordered perovskites on the $CaTiO_3–FeTiO_3$ join // Phys Chem Miner. 1998. Vol. 25, № 8. P. 591–596.

134. Robie R.A., Hemingway B.S. Thermodynamic properties of minerals and related substances at 298.15 K and 1 bar (10^5 Pascals) pressure and at higher temperatures. US Government Printing Office, 1995. Vol. 2131. 461 p.
135. Chase M.W. NIST-JANAF thermochemical tables // J Phys Chem Ref 4th ed. Data Monograph 9, 1998.
136. Bale C.W. et al. Reprint of: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016 // Calphad. 2016. Vol. 55. P. 1–19.
137. Alvares C.M.S. et al. Thermodynamics and structural properties of CaO: A molecular dynamics simulation study // J Chem Phys. 2020. Vol. 152, № 8. P. 084503.
138. Kondratiev A., Khvan A.V. Analysis of viscosity equations relevant to silicate melts and glasses // J Non Cryst Solids. 2016. Vol. 432. P. 366–383.
139. Guignard M., Cormier L. Environments of Mg and Al in $MgO–Al_2O_3–SiO_2$ glasses: A study coupling neutron and X-ray diffraction and reverse Monte Carlo modeling // Chem Geol. 2008. Vol. 256, № 3–4. P. 111–118.
140. Neuville D.R. et al. Structure of Mg- and Mg/Ca aluminosilicate glasses: ^{27}Al NMR and Raman spectroscopy investigations // Am Mineral. 2008. Vol. 93, № 11–12. P. 1721–1731.
141. Shimoda K. et al. Structural investigation of Mg local environments in silicate glasses by ultra-high field ^{25}Mg 3QMAS NMR spectroscopy // Am Mineral. 2007. Vol. 92, № 4. P. 695–698.
142. Shimoda K. et al. Multiple Ca^{2+} environments in silicate glasses by high-resolution ^{43}Ca MQMAS NMR technique at high and ultra-high (21.8T) magnetic fields // J Magn Reson. 2007. Vol. 186, № 1. P. 156–159.
143. Shimoda K. et al. Total understanding of the local structures of an amorphous slag: Perspective from multi-nuclear (^{29}Si, ^{27}Al, ^{17}O, ^{25}Mg, and ^{43}Ca) solid-state NMR // J Non Cryst Solids. 2008. Vol. 354, № 10–11. P. 1036–1043.
144. Arkhipin A.S. et al. Structural and physico-chemical properties of selected glasses in the $(Ca_{1-x}Mg_x)O–Al_2O_3$ system // Chim Techno Acta. 2025. Vol. 12, № 2. P. 12218.

8. Приложения

Раздел «Приложения» содержит первичные данные адиабатической калориметрии, калориметрии сброса и растворения, ДСК; демонстрацию оптимизированных параметров потенциала Борна-Майера-Хаггинса для MgO (часть графиков детально разобраны в основном тексте работы); результаты расчета структурных свойств стекол в исследуемых системах с помощью метода классической молекулярной динамики (результаты расчета физико-химических свойств стекол в исследуемых системах с помощью метода классической МД представлены в основном тексте работы).

Приложение А.

Первичные данные адиабатической калориметрии

Таблица А.1 – Экспериментальные значения теплоемкости образца Ca40.10 на 1 моль формульной единицы стекла (M = 62.16 г/моль), p^o = 0.1 МПа

T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)
Серия 1		69.61	11.04	185.13	33.75
8.30	0.0417	71.71	11.54	187.75	34.14
8.59	0.0418	74.23	12.16	190.36	34.49
8.89	0.0429	76.76	12.75	192.98	34.85
9.18	0.0435	79.29	13.38	195.60	35.24
9.48	0.0454	81.82	13.97	198.24	35.63
9.79	0.0473	84.36	14.57	200.87	35.93
10.12	0.0507	86.91	15.16	203.48	36.29
10.52	0.0566	89.46	15.72	206.10	36.65
10.97	0.0727	92.01	16.31	208.72	36.94
11.45	0.0939	94.57	16.89	211.35	37.26
11.92	0.1212	97.14	17.46	213.98	37.61
12.40	0.1494	Серия 2		216.62	37.96
12.89	0.1790	83.79	14.46	219.26	38.32
13.38	0.2062	86.79	15.10	221.90	38.63
13.82	0.2338	89.31	15.74	224.55	38.98
14.38	0.2661	Серия 3		227.21	39.37
14.89	0.2993	83.04	14.25	229.86	39.62
15.40	0.3319	85.03	14.72	232.52	39.79
15.91	0.3689	86.70	15.08	235.21	40.22
16.43	0.4070	88.38	15.52	238.81	40.61
16.96	0.4439	90.07	15.86	240.66	40.82
17.49	0.4894	93.43	16.65	243.34	41.06
18.03	0.5387	95.12	17.07	246.04	41.46
18.57	0.5833	96.81	17.44	248.76	41.74
19.11	0.6353	98.49	17.80	251.47	42.06
19.66	0.6955	100.19	18.21	254.18	42.32
20.21	0.7555	102.31	18.70	256.91	42.61

Продолжение таблицы А.1

21.17	0.8661	104.86	19.25	259.64	42.86
22.50	1.021	107.41	19.80	262.37	43.17
23.85	1.196	109.97	20.35	265.12	43.49
25.23	1.370	112.53	20.87	267.87	43.71
26.64	1.568	115.10	21.43	270.62	44.04
28.06	1.793	117.67	21.94	273.39	44.29
29.51	2.032	120.24	22.50	276.16	44.52
30.99	2.280	122.81	22.99	278.93	44.84
32.48	2.541	125.39	23.51	281.72	45.13
33.98	2.828	127.96	24.03	284.62	45.49
35.50	3.119	130.54	24.53	287.42	45.59
37.04	3.416	133.13	25.03	290.22	45.94
38.59	3.710	135.71	25.50	293.02	46.20
40.15	4.034	138.29	25.99	295.83	46.42
41.72	4.383	140.87	26.47	298.64	46.70
43.30	4.719	143.46	26.98	302.00	46.99
44.90	5.075	146.05	27.44	305.65	47.22
46.50	5.439	148.64	27.88	309.30	47.52
48.11	5.847	151.24	28.36	312.95	47.83
49.73	6.261	153.83	28.84	316.60	48.10
51.35	6.669	156.44	29.26	320.25	48.38
52.99	7.097	159.05	29.70	323.90	48.65
54.63	7.537	161.65	30.14	327.57	48.94
56.28	7.895	164.25	30.56	331.23	49.22
57.93	8.325	166.86	30.96	334.91	49.47
59.59	8.685	169.46	31.40	338.59	49.72
61.25	9.068	172.07	31.83	342.27	50.07
62.92	9.454	174.68	32.25	345.97	50.33
64.59	9.828	177.29	32.62	349.67	50.60
66.26	10.21	179.90	33.03	353.39	50.81
67.94	10.63	182.52	33.41	357.11	51.00

Таблица А.2 – Экспериментальные значения теплоемкости образца стекла C12A7 ($Ca_{12}Al_{14}O_{33}$) на 1 моль формульной единицы стекла (M = 72.99 г/моль), p^o = 0.1 МПа

T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)
Серия 1		56.14	8.501	112.39	24.18	228.21	47.37
10.33	0.0556	57.79	8.960	114.97	24.85	230.90	47.80
10.79	0.0704	59.44	9.442	117.54	25.53	233.62	48.24
11.26	0.0883	61.10	9.911	120.12	26.17	236.35	48.53
11.72	0.1044	62.77	10.39	122.71	26.79	239.16	48.94
12.20	0.1263	64.44	10.82	125.29	27.44	241.89	49.34
12.78	0.1549	66.11	11.30	127.88	28.06	244.62	49.71
13.17	0.1751	67.78	11.79	130.47	28.67	247.38	50.05
13.68	0.2053	69.46	12.25	133.06	29.30	250.13	50.44
14.35	0.2480	71.56	12.89	135.66	29.93	252.89	50.76
14.86	0.2810	74.08	13.59	138.26	30.53	255.65	51.14
15.36	0.3185	76.60	14.30	140.86	31.12	258.43	51.55
15.88	0.3551	79.12	15.03	143.46	31.76	261.21	51.76
16.40	0.3963	81.66	15.75	146.07	32.34	264.00	52.14
16.92	0.4350	84.20	16.47	148.68	32.93	266.79	52.46
17.45	0.4782	86.74	17.20	151.29	33.50	269.59	52.82
17.90	0.5172	89.29	17.92	153.94	34.09	272.4	53.14
18.51	0.5722	91.85	18.60	156.56	34.66	275.22	53.47
19.05	0.6250	94.41	19.34	159.18	35.22	278.04	53.86
19.60	0.6791	96.97	20.03	161.81	35.81	280.87	54.11
20.14	0.7340	99.54	20.71	164.43	36.34	283.85	54.53
21.17	0.8478	102.11	21.42	167.06	36.86	286.69	54.76
22.42	0.9993	104.67	22.14	169.69	37.40	289.54	55.03
23.77	1.176	107.24	22.83	172.32	37.90	292.39	55.37
25.14	1.366	109.82	23.47	174.96	38.43	295.24	55.67
26.54	1.582	112.41	24.15	177.59	38.93	298.10	56.01
27.97	1.817	115.00	24.81	180.23	39.40	301.54	56.54
29.42	2.062	117.59	25.47	182.87	39.86	305.24	56.82
30.88	2.343	Серия 2		185.52	40.38	308.94	57.21
32.37	2.627	83.90	16.38	188.17	40.81	312.64	57.55

Продолжение таблицы А.2

33.87	2.918	84.80	16.64	190.81	41.28	316.35	57.91
35.39	3.218	86.48	17.15	193.46	41.77	320.06	58.21
36.92	3.548	88.17	17.60	196.15	42.24	323.77	58.56
38.46	3.898	89.85	18.13	198.81	42.62	327.49	58.91
40.02	4.251	91.54	18.56	201.46	43.13	331.22	59.19
41.59	4.625	93.23	19.08	204.11	43.56	334.94	59.55
43.18	5.000	94.92	19.51	206.77	44.04	338.68	59.89
44.77	5.406	96.61	19.95	209.43	44.43	342.43	60.26
46.37	5.813	98.31	20.40	212.10	44.82	346.18	60.58
47.98	6.243	100.00	20.91	214.77	45.27	349.94	60.84
49.60	6.700	102.12	21.52	217.45	45.68	353.71	61.15
51.23	7.136	104.68	22.14	220.13	46.15		
52.86	7.594	107.24	22.86	222.82	46.54		
54.50	8.051	109.81	23.52	225.51	46.95		

Таблица А.3 – Экспериментальные значения теплоемкости образца стекла C12A7+5T на 1 моль формульной единицы стекла (M = 73.37 г/моль), p^o = 0.1 МПа

T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)
Серия 1		67.41	11.79	131.34	28.94	217.67	45.72
10.35	0.0544	69.22	12.30	133.89	29.54	219.39	46.09
11.25	0.0815	72.57	13.26	136.43	30.11	221.78	46.46
11.66	0.1010	74.82	13.88	138.97	30.73	223.42	46.66
12.18	0.1290	77.19	14.53	141.31	31.27	226.65	47.12
12.89	0.1710	78.43	14.88	143.99	31.88	229.88	47.52
13.50	0.2050	80.99	15.58	146.48	32.54	233.11	48.07
14.05	0.2380	82.95	16.12	148.92	33.00	236.34	48.46
14.88	0.2900	85.13	16.71	151.38	33.51	239.57	48.89
15.58	0.3409	86.76	17.16	153.82	34.09	242.80	49.37
16.48	0.4165	88.39	17.62	156.24	34.62	246.03	49.82
17.71	0.5299	90.02	18.06	158.65	35.07	249.26	50.25
18.76	0.6270	91.64	18.50	161.05	35.67	252.49	50.69
19.82	0.7293	93.20	18.95	163.43	36.22	255.72	51.12

Продолжение таблицы А.3

20.85	0.8283	94.85	19.40	165.79	36.70	258.95	51.60
22.38	0.9805	96.53	19.87	168.14	37.14	262.18	51.96
23.96	1.177	98.21	20.36	170.48	37.52	265.41	52.34
25.59	1.408	99.89	20.85	172.79	38.01	268.64	52.79
27.21	1.671	Серия 2		175.09	38.45	271.20	53.17
28.26	1.855	83.76	16.31	177.37	38.96	274.77	53.48
29.42	2.074	85.27	16.72	179.64	39.35	277.65	53.79
30.88	2.346	87.90	17.45	181.88	39.73	281.08	54.34
32.48	2.675	90.53	18.24	184.11	40.14	284.51	54.61
34.01	2.985	93.16	18.93	186.13	40.57	287.94	55.16
35.16	3.219	95.79	19.69	188.32	40.82	291.37	55.42
37.17	3.651	98.42	20.39	190.49	41.34	294.80	55.80
39.39	4.156	100.75	21.07	192.64	41.64	299.55	56.37
40.78	4.494	103.68	21.81	194.78	41.96	303.13	56.73
42.77	4.955	106.31	22.51	196.89	42.37	306.93	57.18
44.93	5.520	108.27	23.06	198.99	42.76	310.75	57.47
47.01	6.040	110.81	23.72	201.09	43.04	314.57	57.82
49.53	6.758	113.36	24.33	203.2	43.38	318.39	58.27
52.14	7.489	115.92	25.04	205.3	43.84	322.21	58.56
55.13	8.307	118.49	25.70	207.39	44.13	326.03	58.83
57.57	8.994	121.06	26.29	209.43	44.47	329.38	59.07
60.03	9.667	123.63	26.94	211.5	44.74	333.67	59.53
62.51	10.37	126.21	27.67	213.57	45.15	337.49	59.81
65.05	11.12	128.78	28.28	215.62	45.39		

Таблица А.4 – Экспериментальные значения теплоемкости образца стекла C12A7+7T на 1 моль формульной единицы стекла (M = 73.43 г/моль), p^o = 0.1 МПа

T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)	T, K	C_p, Дж/(моль·K)
95.74	19.77	158.74	35.11	227.39	47.25	301.86	56.54
97.85	20.30	161.36	35.61	230.51	47.52	305.56	56.83
99.54	20.77	163.98	36.15	233.63	47.99	309.26	57.21
101.70	21.40	166.61	36.70	236.75	48.40	312.96	57.55

Продолжение таблицы А.4

104.28	22.06	169.24	37.25	239.88	48.86	316.67	57.91
106.84	22.75	171.87	37.79	242.99	49.28	320.38	58.21
109.41	23.40	174.51	38.32	246.11	49.77	324.09	58.56
111.97	24.08	177.18	38.79	249.23	50.21	327.81	58.92
114.54	24.73	179.83	39.23	252.34	50.53	331.54	59.20
117.12	25.36	182.47	39.76	255.45	50.97	335.26	59.56
119.70	25.98	185.12	40.31	258.56	51.37	339.00	59.89
122.28	26.65	187.77	40.77	260.57	51.63	342.75	60.27
124.86	27.30	190.42	41.20	262.64	51.86	346.50	60.58
127.45	27.92	193.07	41.63	265.97	52.12	350.26	60.84
130.04	28.56	197.86	42.49	268.80	52.56	354.03	61.15
132.63	29.20	202.12	43.13	271.64	52.91		
135.25	29.79	205.66	43.73	274.48	53.30	10.00*	0.0461
137.85	30.37	209.20	44.20	277.34	53.64	20.00*	0.7226
140.45	30.99	214.24	45.24	280.09	54.12	30.00*	2.163
143.06	31.60	216.41	45.40	283.18	54.53	40.00*	4.256
145.66	32.22	218.23	45.72	286.13	54.76	50.00*	6.790
148.27	32.78	220.05	46.06	289.33	55.03	60.00*	9.573
150.88	33.38	221.88	46.36	292.43	55.37	70.00*	12.44
153.50	33.95	223.72	46.58	295.24	55.68	80.00*	15.30
156.12	34.53	225.55	46.78	298.49	56.01	90.00*	18.12

* Оцененные данные путем линейной комбинации значений C_p для образцов C12A7 и C12A7+5T, см. раздел 5.2.2.1.

Приложение Б.

Первичные данные калориметрии сброса и растворения

Таблица Б.1 – Тепловой эффект растворения (Q) исследуемого образца стекла Ca40.10 массой m в свинцово-боратном ($2PbO \cdot B_2O_3$) расплаве массой $m_{расплава}$ от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$ = 1073 К в атмосфере воздуха при p^o = 0.1 МПа *

Номер расплава	m, мг	$m_{расплава}$, г	$T_к$, К	Q, кДж/моль **
1	6.97	30.00	309.25	49.88
1	4.92	30.00	309.25	47.09
1	5.87	30.00	309.25	51.01 ***
1	8.67	30.00	309.25	49.44
2	9.66	30.00	305.75	42.56
2	7.51	30.00	306.05	38.52
2	8.69	30.00	306.05	42.79
3	5.75	30.00	305.95	41.88
3	3.81	30.00	306.05	36.18
4	1.73	30.00	305.65	44.93
4	3.22	30.00	305.75	46.43
5	5.62	30.00	305.95	46.07
5	2.77	30.00	306.05	46.06
6	2.20	30.00	303.85	41.45
6	2.51	30.00	303.85	51.42
				45.0 ± 2.3 (5.1%)

* Стандартная неопределенность величин u: $u(p)$ = 1350 Па, $u(m)$ = 0.01 мг, $u(m_{расплава})$ = 0.05 мг, $u(T_к)$ = 0.05 К, $u(T_с)$ = 0.05 К.

** Тепловой эффект растворения, который включает в себя растворения образца в свинцово-боратном расплаве, а также нагрев образца от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$.

*** После сброса данного образца был проведен еще один сброс массой 5.66 мг, который не представлен в Таблице Б.1 и не был учтен в дальнейших расчетах (сбой при эксперименте).

Таблица Б.2 – Тепловой эффект растворения (Q) исследуемого образца стекла C12A7 массой m в свинцово-боратном ($2PbO \cdot B_2O_3$) расплаве массой $m_{расплава}$ от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$ = 1073 К в атмосфере воздуха при p^o = 0.1 МПа *

Номер расплава	m, мг	$m_{расплава}$, г	$T_к$, К	Q, кДж/моль **
1	8.26	30.00	309.15	20.88
1	9.18	30.00	309.25	22.80
2	5.87	30.00	309.15	22.89
2	5.27	30.00	309.35	22.77
2	8.91	30.00	309.25	23.71
3	5.74	30.00	305.95	26.66
3	6.58	30.00	306.05	26.64
3	20.81	30.00	306.05	25.84 ***
3	5.81	30.00	305.95	22.45
3	6.19	30.00	305.95	23.74
3	4.99	30.00	306.05	24.55
				23.7 ± 1.1 (4.6%)

* Стандартная неопределенность величин u: $u(p)$ = 1350 Па, $u(m)$ = 0.01 мг, $u(m_{расплава})$ = 0.05 мг, $u(T_к)$ = 0.05 К, $u(T_с)$ = 0.05 К.
** Тепловой эффект растворения, который включает в себя растворения образца в свинцово-боратном расплаве, а также нагрев образца от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$.
*** Этот сброс был исключен из расчетов из-за относительной избыточной массы образца (20.81 мг). Это сделано для того, чтобы избежать появления любой систематической ошибки в результирующих значениях тепловых эффектов из-за различного поглощения тепла при попадании в горячую зону калориметра.

Таблица Б.3 – Тепловой эффект растворения (Q) исследуемого образца стекла C12A7+7T массой m в свинцово-боратном ($2PbO \cdot B_2O_3$) расплаве массой $m_{расплава}$ от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$ = 1073 К в атмосфере воздуха при p^o = 0.1 МПа *

Номер расплава	m, мг	$m_{расплава}$, г	$T_к$, К	Q, кДж/моль **
1	4.80	30.00	309.05	21.72
1	9.63	30.00	309.05	21.27
1	7.85	30.00	309.05	26.82
1	6.98	30.00	309.05	27.90
1	6.44	30.00	309.05	28.15
2	11.98	30.00	300.95	27.46

Продолжение таблицы Б.3

2	6.26	30.00	300.85	21.77
2	11.21	30.00	300.25	29.96
2	12.55	30.00	300.25	31.36
3	6.76	30.00	306.05	30.84
4	4.07	30.00	306.05	32.09
4	3.63	30.00	306.15	31.02
5	3.40	30.00	306.15	26.27
6	7.02	30.00	304.35	29.48
				27.6 ± 2.0 (7.2%)

* Стандартная неопределенность величин u: $u(p)$ = 1350 Па, $u(m)$ = 0.01 мг, $u(m_{расплава})$ = 0.05 мг, $u(T_к)$ = 0.05 К, $u(T_с)$ = 0.05 К.

** Тепловой эффект растворения, который включает в себя растворения образца в свинцово-боратном расплаве, а также нагрев образца от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$.

Таблица Б.4 – Тепловой эффект растворения (Q) TiO_2 (рутила) массой m в свинцово-боратном ($2PbO{\cdot}B_2O_3$) расплаве массой $m_{расплава}$ от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$ = 1073 К в атмосфере воздуха при p^o = 0.1 МПа *

Номер расплава	m, мг	$m_{расплава}$, г	$T_к$, К	Q, кДж/моль **
1	4.34	20.00	299.45	74.27
1	1.87	20.00	300.65	76.73
1	4.18	20.00	300.95	76.61
2	4.23	20.00	299.85	77.92
2	4.06	20.00	301.75	76.63
2	3.53	20.00	301.75	74.94
				76.2 ± 1.1 (1.4%)

* Стандартная неопределенность величин u: $u(p)$ = 1350 Па, $u(m)$ = 0.01 мг, $u(m_{расплава})$ = 0.05 мг, $u(T_к)$ = 0.05 К, $u(T_с)$ = 0.05 К.

** Тепловой эффект растворения, который включает в себя растворения образца в свинцово-боратном расплаве, а также нагрев образца от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$.

Таблица Б.5 – Тепловой эффект растворения (Q) исследуемого образца стекла С8М4А7 массой m в свинцово-боратном ($2PbO \cdot B_2O_3$) расплаве массой $m_{расплава}$ от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$ = 1073.15 К в атмосфере воздуха при p^o = 0.1 МПа *

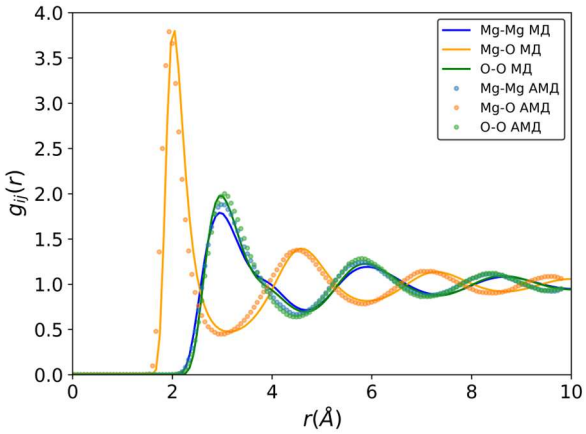
Номер расплава	m, мг	$m_{расплава}$, г	$T_к$, К	Q, кДж/моль **
1	5.694	30.00	300.45	27.63
1	12.372	30.00	300.45	30.87
1	5.632	30.00	300.45	24.15
1	7.564	30.00	300.45	22.91
1	7.514	30.00	300.45	22.21
1	8.386	30.00	300.55	17.21
1	8.228	30.00	300.65	20.44
1	6.312	30.00	300.75	22.30
2	12.720	30.00	300.45	28.67
2	14.078	30.00	300.55	27.04
2	12.314	30.00	300.05	25.62
2	10.278	30.00	300.25	19.49

* Стандартная неопределенность величин u: $u(p)$ = 1350 Па, $u(m)$ = 0.01 мг, $u(m_{расплава})$ = 0.05 мг, $u(T_к)$ = 0.05 К, $u(T_с)$ = 0.05 К.

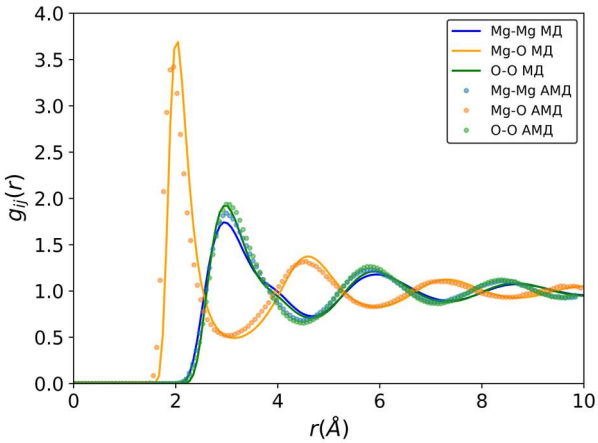
** Тепловой эффект растворения, который включает в себя растворения образца в свинцово-боратном расплаве, а также нагрев образца от комнатной температуры $T_к$ до температуры калориметра $T_с$.

Приложение В.

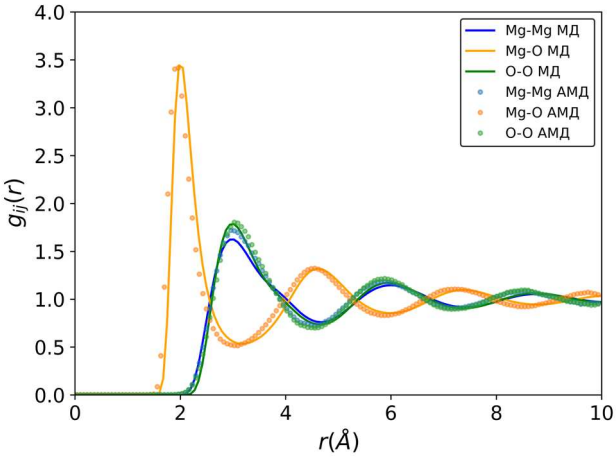
Демонстрация оптимизированных параметров потенциала Борна-Майера-Хаггинса для MgO



а)

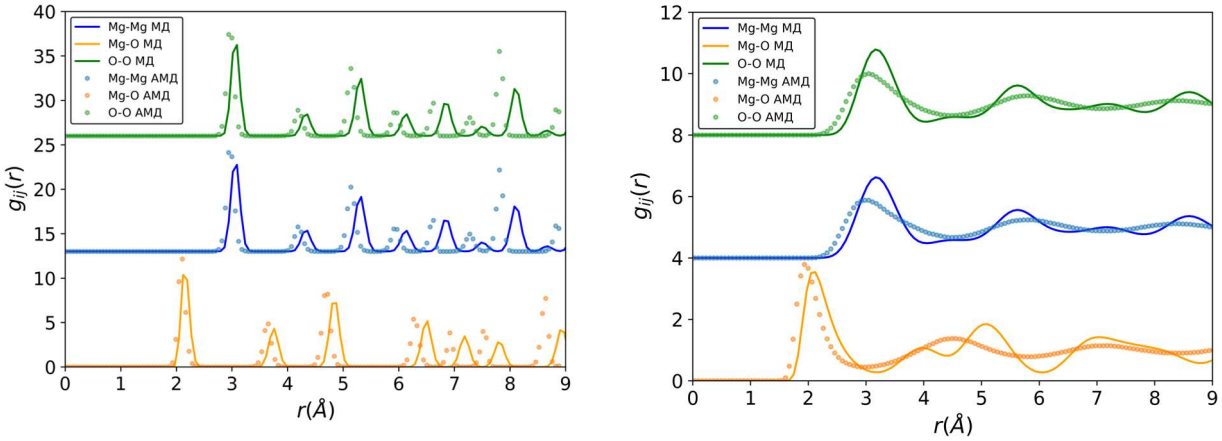


б)



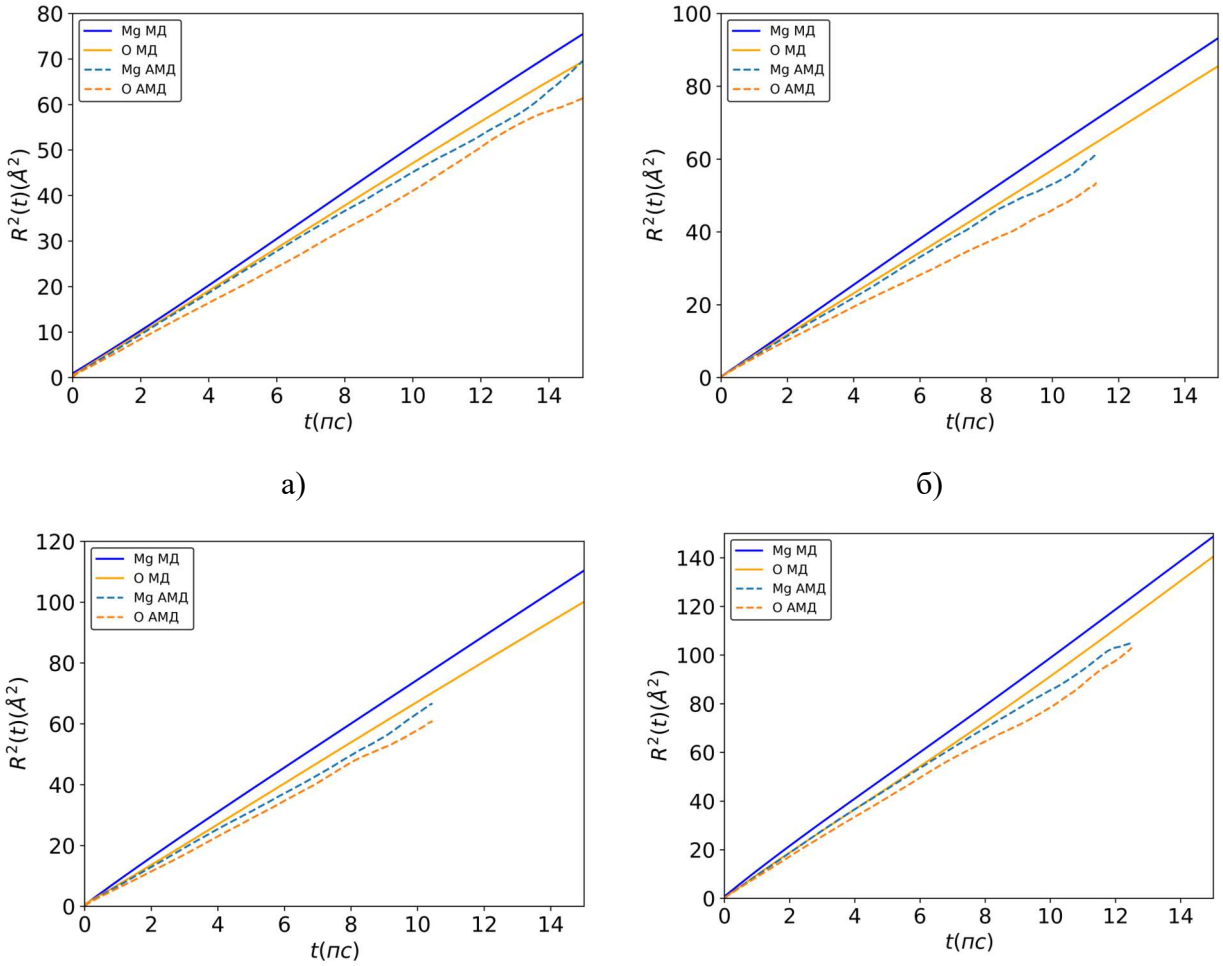
в)

Рисунок В.1 – Парно-корреляционные функции жидкого MgO при температуре а) 3000 К; б) 3250 К; в) 4000 К. Сплошные линии – моделирование методом классической молекулярной динамики (МД), кружочки – *ab initio* молекулярной динамики (АМД). Все расчеты проводились в *NVT*-ансамбле



а) б)

Рисунок В.2 – Парно-корреляционные функции кристаллического MgO при температуре а) 300 К; б) 3000 К. Сплошные линии – моделирование методом классической молекулярной динамики (МД), кружочки – *ab initio* молекулярной динамики (АМД). Все расчеты проводились в *NVT*-ансамбле



а) б)

в) г)

Рисунок В.3 – Среднеквадратичное смещение атомов Mg и O при температуре а) 3000 К; б) 3250 К; в) 3500 К; г) 4000 К. 5832 атомов для моделирования классической МД и 216 атомов для моделирования АМД. Все расчеты были проведены в *NVT*-ансамбле

Таблица В.1 – Коэффициенты самодиффузии атомов Mg и O при разных температурах. Значения даны в 10^{-10} $м^2с^{-1}$

	Источник	3000 К	3250 К	3500 К	4000 К
D(Mg)	АМД (наст. работа)	75	87	104	140
	МД (наст. работа)	82	102	122	168
	[93]	77	97	119	169
	[92]	110 (при 3100 К)			
D(O)	АМД (наст. работа)	69	75	97	133
	МД (наст. работа)	73	96	112	161
	[93]	76	93	112	154
	[92]	120 (при 3100 К)			
Общий *D*	[94]	75	97	120	170

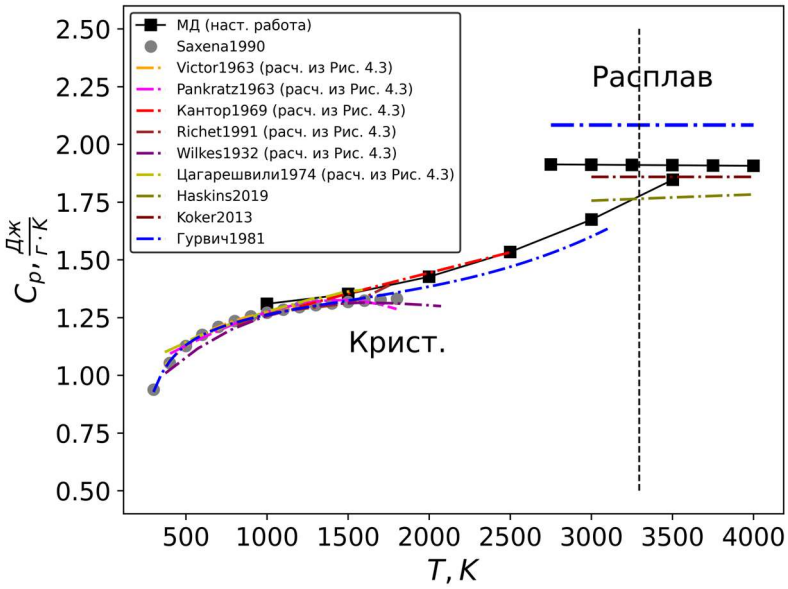


Рисунок В.4 – Теплоемкость твердого и жидкого MgO в зависимости от температуры

Приложение Г.

Результаты расчета структурных свойств стекол в исследуемых системах с помощью метода классической молекулярной динамики

Таблица Г.1 – Количество атомов каждого исследуемого стекла, используемое для расчетов

	n(Ca)	*n*(Al)	*n*(O)	*n*(Ti)	*n*(Mg)	*n*, Σ	*M*
C12A7	2035	2374	5596	0	0	10005	72.98
C12A7+5T	1944	2268	5642	148	0	10002	73.30
C12A7+7T	1909	2226	5664	208	0	10007	73.42
C12A7+10T	1852	2160	5688	298	0	9998	73.61
C12A6.5T1	2016	2184	5628	168	0	9996	72.59
C12A6T2	1998	1998	5661	333	0	9990	72.22
C3A+10T	2475	1650	5570	310	0	10005	68.61
Eut-CA-CT	1517	2400	5759	321	0	9997	76.71
C11M1A7	1865	2374	5596	0	170	10005	72.15
C10M2A7	1696	2374	5596	0	339	10005	71.32
C9M3A7	1526	2374	5596	0	509	10005	70.49
C8M4A7	1357	2374	5596	0	678	10005	69.66

Таблица Г.2 – Результаты исследования структурных свойств стекол/расплавов в системе $CaO–Al_2O_3–TiO_2$ с использованием классической молекулярной динамики

	d(Ca–O)	d(Al–O)	d(Ti–O)	КЧ(Ca)	КЧ(Al)	КЧ(Ti)	КЧ(Ca)	КЧ(Al)	КЧ(Ti)	КЧ(Ca)	КЧ(Al)	КЧ(Ti)	КЧ(Ca)	КЧ(Al)	КЧ(Ti)
	300 K			300 K			1700 K			2000 K			2300 K		
C12A7	2.27	1.75	–	6.2	4.6	–	6.5	4.4	–	6.5	4.3	–	6.3	4.3	–
C12A7+5T	2.27	1.75	1.90	6.1	4.6	5.7	6.8	4.4	5.7	6.6	4.4	5.5	6.3	4.3	5.3
C12A7+7T*	2.27	1.75	1.90	6.3	4.5	5.7									
C12A7+10T	2.27	1.75	1.90	6.2	4.5	5.7	7.0	4.4	5.7	6.6	4.4	5.5	6.4	4.3	5.3
C12A6.5T1*	2.27	1.75	1.90	6.2	4.5	5.7									
C12A6T2	2.27	1.75	1.90	6.1	4.5	5.7	6.9	4.4	5.7	6.6	4.4	5.5	6.3	4.3	5.3
C3A+10T	2.27	1.75	1.90	6.2	4.5	5.7	6.7	4.3	5.7	6.4	4.3	5.5	6.1	4.3	5.3
Eut-CA-CT	2.27	1.75	1.90	6.2	4.6	5.6	6.9	4.5	5.7	6.8	4.4	5.5	6.6	4.4	5.3

* Для данных составов свойства стекол были рассчитаны только при 300 К.

Таблица Г.3 – Результаты исследования структурных свойств стекол/расплавов в системе $CaO–MgO–Al_2O_3$ с использованием классической молекулярной динамики

	d(Ca–O)	d(Mg–O)	d(Al–O)	КЧ(Ca)	КЧ(Mg)	КЧ(Al)	КЧ(Ca)	КЧ(Mg)	КЧ(Al)	КЧ(Ca)	КЧ(Mg)	КЧ(Al)	КЧ(Ca)	КЧ(Mg)	КЧ(Al)
	300 K			300 K			1700 K			2000 K			2300 K		
C12A7	2.27	–	1.75	6.2	–	4.6	6.5	–	4.4	6.5	–	4.3	6.3	–	4.3
C11M1A7*	2.27	2.12	1.75	6.1	5.4	4.6									
C10M2A7	2.27	2.12	1.75	6.3	5.4	4.6	6.6	5.7	4.5	6.6	5.5	4.4	6.4	5.5	4.4
C9M3A7*	2.27	2.12	1.75	6.3	5.6	4.6									
C8M4A7	2.27	2.12	1.75	6.2	5.6	4.7	6.8	5.8	4.6	6.7	5.6	4.5	6.2	5.6	4.7

* Для данных составов свойства стекол были рассчитаны только при 300 К.

Приложение Д.

Результаты определения теплоемкости исследуемых стекол методом ДСК

Таблица Д.1 – Результаты определения теплоемкости исследуемых стекол методом ДСК

T, K	$C_p, \frac{\text{Дж}}{\text{моль·К}}$							
	C12A7	C12A7+5T	C12A7+10T	C12A6T2	C3A+10T	Eut-CA-CT	C10M2A7	C8M4A7
373	62.9	63.1	62.5	62.2	59.0	67.1	63.0	62.0
383	63.7	64.1	63.0	62.4	59.5	67.5	63.6	62.5
393	64.3	64.7	63.6	62.6	60.0	67.9	64.3	63.1
403	64.9	65.0	64.1	63.0	60.2	68.4	64.8	63.7
413	65.3	65.4	64.6	63.5	60.5	69.0	65.3	64.2
423	65.7	65.8	65.0	64.1	60.9	69.7	65.8	64.7
433	66.2	66.1	65.3	64.5	61.2	70.2	66.3	65.2
443	66.7	66.5	65.7	64.9	61.5	70.6	66.8	65.6
453	67.2	66.9	66.1	65.2	61.8	71.0	67.3	66.0
463	67.6	67.2	66.4	65.6	62.0	71.5	67.7	66.4
473	67.9	67.5	66.7	65.9	62.3	71.8	68.1	66.8
483	68.3	67.8	67.0	66.2	62.5	72.2	68.5	67.1
493	68.6	68.1	67.3	66.5	62.7	72.5	68.8	67.5
503	68.9	68.5	67.6	66.8	63.0	72.8	69.2	67.8
513	69.2	68.7	67.9	67.0	63.2	73.1	69.5	68.1
523	69.5	69.0	68.1	67.3	63.4	73.4	69.8	68.4
533	69.7	69.3	68.4	67.5	63.5	73.7	70.1	68.6
543	69.9	69.6	68.6	67.7	63.7	73.9	70.4	68.9
553	70.2	69.8	68.8	67.9	63.9	74.1	70.6	69.1
563	70.3	70.1	69.0	68.0	64.1	74.3	70.9	69.3
573	70.5	70.3	69.3	68.2	64.2	74.5	71.2	69.6
583	70.7	70.6	69.5	68.3	64.4	74.7	71.4	69.8
593	70.8	70.8	69.7	68.5	64.5	74.9	71.7	70.1
603	71.0	71.0	69.9	68.7	64.7	75.1	71.9	70.3

Продолжение таблицы Д.1

613	71.1	71.2	70.1	68.8	64.9	75.3	72.2	70.5
623	71.3	71.5	70.3	69.0	65.0	75.5	72.4	70.7
633	71.4	71.7	70.5	69.1	65.1	75.7	72.6	71.0
643	71.6	71.9	70.7	69.3	65.3	75.9	72.9	71.2
653	71.7	72.0	70.9	69.4	65.4	76.1	73.1	71.4
663	71.9	72.2	71.1	69.6	65.5	76.3	73.3	71.6
673	72.0	72.3	71.3	69.7	65.7	76.4	73.5	71.8
683	72.1	72.5	71.4	69.9	65.8	76.6	73.7	72.0
693	72.2	72.6	71.6	70.0	65.9	76.8	73.9	72.1
703	72.4	72.8	71.8	70.2	66.0	77.0	74.1	72.3
713	72.5	73.0	72.0	70.3	66.2	77.2	74.3	72.5
723	72.7	73.1	72.1	70.5	66.3	77.4	74.5	72.7
733	72.9	73.2	72.3	70.6	66.4	77.6	74.6	72.9
743	73.0	73.4	72.4	70.8	66.6	77.8	74.8	73.0
753	73.1	73.5	72.5	70.9	66.7	78.0	74.9	73.2
763	73.2	73.7	72.6	71.1	66.8	78.2	75.0	73.3
773	73.3	73.8	72.8	71.2	67.0	78.3	75.2	73.5
783	73.5	74.0	72.9	71.3	67.2	78.5	75.4	73.6
793	73.6	74.3	73.1	71.5	67.4	78.7	75.6	73.8
803	73.8	74.6	73.3	71.6	67.5	78.9	75.8	74.0
813	74.0	74.8	73.5	71.7	67.7	79.0	76.0	74.2
823	74.3	75.0	73.6	71.8	67.8	79.2	76.2	74.4
833	74.5	75.1	73.8	71.9	68.0	79.3	76.4	74.6