

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СТЕКЛА $(\text{CaO})_{0.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{SiO}_2)_{0.4}$

© 2024 г. А. С. Архипин^{a, b, *}, А. Pisch^b, С. В. Кузовчиков^a, А. В. Хван^a, Н. Н. Смирнова^c, А. В. Маркин^c, И. А. Успенская^a

^aХимический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова, Москва, Россия

^bUniversity Grenoble Alpes, CNRS, Grenoble INP, SIMaP, Grenoble, France

^cНижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского, Нижний Новгород, Россия

*e-mail: Arkhipin@td.chem.msu.ru

Поступила в редакцию 27.05.2024 г.

После доработки 27.05.2024 г.

Принята к публикации 15.06.2024 г.

Термодинамические свойства стекла состава $(\text{CaO})_{0.501}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.098}(\text{SiO}_2)_{0.401}$ (Ca40.10) исследованы с помощью двух методов – низкотемпературной вакуумной адиабатической калориметрии и высокотемпературной калориметрии сброса и растворения. Впервые определена энталпия образования из оксидов (-17.6 ± 2.6 кДж/моль). Показано, что теплоемкость монотонно возрастает с ростом температуры в диапазоне от 8 до 357 К; фазовых переходов в данном интервале температур не обнаружено. Результаты измерений теплоемкости аппроксимированы полуэмпирической моделью Планка–Эйнштейна. Подтверждена возможность применения инкрементной схемы для оценки теплоемкости трехкомпонентных стекол, образованных оксидами кальция, алюминия и кремния.

Ключевые слова: стекло, алюмосиликат кальция, теплоемкость, энталпия образования

DOI: 10.31857/S0044453724120022, **EDN:** EOVMPK

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные оксидные стекла и расплавы представляют интерес для решения задач фундаментального характера в области наук о земле, при разработке новых конструкционных и функциональных материалов (в частности, строительных материалов с низким содержанием CO_2), при поиске новых технологических решений в металлургии. Надежные термодинамические данные позволяют оценить относительную стабильность стекол по отношению к их кристаллическим аналогам и дают возможность установить связь между структурными свойствами (расположением атомов / ближним порядком), термодинамическими свойствами (конфигурационной энтропией, стандартной энталпиией образования, теплоемкостью), а также связать их с динамическими свойствами (температурой стеклования, вязкостью). Для моделирования термодинамических и динамических свойств аморфных фаз, предсказания их стабильности в условиях практического применения необходимо обладать высокоточными термодинамическими данными [1, 2].

В литературе представлены результаты исследования низкотемпературной теплоемкости стекол в широком диапазоне концентраций как SiO_2 , так

и $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ [3–8]. Эти данные были использованы Рише и соавт. [8] при построении инкрементной схемы для оценки теплоемкости трехкомпонентных стекол, образованных оксидами кальция, алюминия и кремния. Как известно, корректность любой термодинамической модели или метода оценки термодинамических свойств проверяется по результатам независимых измерений, которые не были использованы при параметризации модели. С этой точки зрения, одной из задач настоящего исследования является валидация предложенной инкрементной схемы. Помимо данных о теплоемкости стекол в трехкомпонентной системе $\text{CaO}–\text{Al}_2\text{O}_3–\text{SiO}_2$ в литературе также представлены энталпии растворения и образования стекол для сечения $\text{SiO}_2–\text{CaAl}_2\text{O}_4$, полученные Навротски с соавт. [9, 10]. Получение аналогичных данных для стекол с другим соотношением компонентов позволит в перспективе предложить более надежное описание энергии Гиббса трехкомпонентного стекла в широком диапазоне температур и составов.

Основная цель настоящей работы – исследование термодинамических свойств (теплоемкости и энталпии образования) стекла состава $(\text{CaO})_{0.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{SiO}_2)_{0.4}$ (Ca40.10). Полученные экспериментальные данные могут быть

Таблица 1. Производитель и чистота реагентов

Название	CAS	Производитель	Чистота
CaCO ₃ , карбонат кальция	471-34-1	Alfar Aesar	> 99.95%*
α-Al ₂ O ₃ , оксид алюминия	1344-28-1	Alfar Aesar	> 99.9%
SiO ₂ , диоксид кремния	7631-86-9	Alfar Aesar	> 99.9%

* Чистота по металлу.

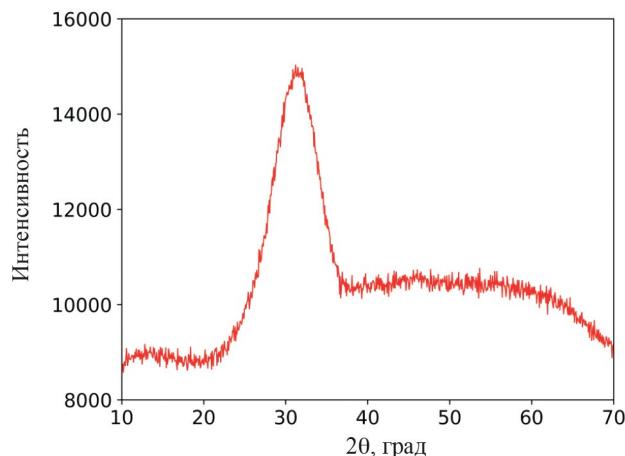


Рис. 1. РФА синтезированного образца стекла, обработанного оксидами CaO, Al₂O₃ и SiO₂.

использованы при моделировании жидкой / аморфной фазы в подходе Calphad.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования было выбрано стекло в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂ (CAS). В стекольном сообществе принята специальная классификация стекол [7, 8]; так, для трехкомпонентной системы Z–Al₂O₃–SiO₂ состав записывается в виде Zxx.yu, где Z – третий оксид, помимо Al₂O₃ и SiO₂, xx – мольная доля SiO₂, uu – мольная доля Al₂O₃. Таким образом, краткое название исследуемого образца стекла – Ca40.10, его брутто-формула – (CaO)_{0.501}(Al₂O₃)_{0.098}(SiO₂)_{0.401}, молярная масса – 62.160 г/моль.

Реактивы. При синтезе изучаемого стекла были использованы карбонат кальция, оксиды алюминия и кремния. Производитель, регистрационный

номер CAS и чистота используемых в работе реагентов представлены в табл. 1; дополнительная очистка веществ не проводилась.

Синтез стекла. Синтез стекла в системе CaO–Al₂O₃–SiO₂ проводили методом закалки. Сначала прекурсоры (CaCO₃, α-Al₂O₃ и SiO₂) высушивали от сорбционной воды в течение 12 ч в муфельной печи в атмосфере воздуха при 300°C, 1000°C и 500°C соответственно. Затем рассчитанные количества исходных порошков перемешивали в миксере (синтез проводился из расчета на 10 г продукта). Получившуюся смесь помещали в Pt/Au тигель и прокаливали в течение 1 часа в муфельной печи при 1000°C для удаления CO₂, после чего температуру повышали до 1600°C (выше температуры ликвидуса) для полного расплавления смеси и выдерживали образец в таких условиях в течение 2 ч. Тигель извлекали из печи 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 застеклевывался в течение ~10–20 с. 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 1600°C около 2 ч. Такую последовательность действий повторяли 3 раза для получения максимально гомогенизированного образца. Для подтверждения того, что синтезированный образец не содержит каких-либо кристаллических фаз, проводили порошковый рентгенофазовый анализ (РФА); результат показан на рис. 1. Как видно из представленных данных, на рентгенограмме отсутствуют узкие интенсивные пики, характерные для кристаллических фаз, что, в пределах чувствительности метода, подтверждает аморфность полученного образца.

Низкотемпературная адиабатическая вакуумная калориметрия. Для измерения низкотемпературной изобарной теплоемкости ($C_{p,m}$) образца стекла Ca40.10 использовался прецизионный автоматический адиабатический калориметр БКТ-3 (“Термис”, Москва). Эксперименты проводились в диапазоне температур 8–357 К. Конструкция установки и порядок ее работы подробно описаны ранее в работе [11]. Все измерения проводились с помощью измерительной системы с компьютерным управлением, состоящей из аналого-цифрового преобразователя, цифроаналогового преобразователя и переключателя.

Калориметрическая ячейка представляла собой тонкостенный цилиндрический сосуд из титана объемом 1.5 см³. В нее загружали образец, а затем дегазировали в вакууме при остаточном давлении ≈ 5 Па. Для улучшения теплопередачи во время измерений в ячейку вводили сухой газообразный гелий ($x(H_2O) < 2 \times 10^{-4}\%$) при $p = 4$ кПа и комнатной температуре. Температуру измеряли

железо-родиевым термометром сопротивления. После сборки измерительную систему охлаждали в сосуде с жидким азотом. Если измерения проводили при температуре ниже 80 К, использовали сосуд с жидким гелием. Измерение теплоемкости выполняли автоматически в непрерывном режиме с помощью стандартного метода периодического нагрева образца и попеременного измерения температуры. Для контроля за ограничением обмена теплоты с окружающей средой (режима адиабатичности) использовали аналоговый регулятор температуры. Нагрев в опытах осуществляли в течение 2–5 мин с шагом по температуре 0.6–1.0 К в интервале температур от 8 до 50 К и с шагом 1.5–3.0 К при $T > 50$ К. Тепловое равновесие в опытах устанавливалось в течение 6–15 мин (температурный дрейф составлял менее 10^{-2} К/с). Отношение теплоемкости образца к общей теплоемкости образца с ячейкой составляло ~ 0.3 . Образец сначала измеряли в области жидкого азота, затем следовало измерение в жидком гелии с перекрывающимися температурными интервалами двух серий.

Калибровку калориметра осуществляли посредством измерения теплоемкости пустой калориметрической ампулы (C_k^0). Проверку надежности работы калориметра проводили в ходе измерения теплоемкости стандартных эталонных образцов (бензойной кислоты, корунда, меди особой чистоты). Отклонения полученных значений $C_{p,m}$ от паспортных данных составили $\pm(1.5\text{--}2)\%$ в интервале 5–17 К, $\pm 0.5\%$ в области 17–40 К и $\pm(0.2\text{--}0.3)\%$ в области температур > 40 К.

Для независимой проверки корректности полученных значений изобарной теплоемкости стекла Ca40.10 были проведены выборочные измерения в области “азотных” температур с использованием адиабатического калориметра БКТ-23 с измерительной системой “Аксамит-1102”. При одинаковых температурах они совпали с приведенными в табл. 2 в пределах погрешности измерений.

Для расчета молярной теплоемкости изученного образца использовали уравнение:

$$C_p = \left[\left(\int_0^\tau U dt \right) / (T_2 - T_1) - C_k^0 \right] M/m, \quad (1)$$

где C_k^0 – теплоемкость пустой калориметрической ампулы, $\int_0^\tau U dt$ – 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.

Первичные результаты измерений приведены в табл. 2.

Одним из возможных вариантов аппроксимации температурной зависимости теплоемкости является полуэмпирический подход с использованием комбинации функций Планка–Эйнштейна [12]. Данный метод позволяет описать экспериментальные данные о зависимости $C_p(T)$ и приращения энталпии единой моделью, физически корректно и в пределах погрешности измерений в широком диапазоне температур. При таком подходе теплоемкость задается уравнением:

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

где α_i , θ_i ($i = 1, 2, \dots$) – варьируемые параметры, которые подбираются так, чтобы, с одной стороны, наилучшим образом описать результаты адиабатических измерений, а с другой стороны, использовать разумное достаточное количество оптимизируемых параметров.

Из общих соотношений термодинамики, интегрируя температурные зависимости теплоемкости (2), могут быть получены другие термодинамические функции стекла ($H^\circ(T) - H^\circ(0)$ и $S^\circ(T) - S^\circ(0)$):

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

$$S^\circ(T) - S^\circ(0) = \int_0^T \frac{C_p(T)}{T} dT = \\ = 3R \sum_{i=1}^N \alpha_i \left(\frac{\frac{\theta_i}{T}}{e^{\frac{\theta_i}{T}} - 1} - \ln(1 - e^{-\frac{\theta_i}{T}}) \right). \quad (4)$$

Все расчетные процедуры проводили в программе CpFit [13]. Параметры α_i и θ_i находили с помощью метода наименьших квадратов, используя следующую целевую функцию χ^2 (доп. ограничение: α_i и $\theta_i > 0$):

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \omega_i \left[\frac{C_{p,i}^{\text{расч}}(T_i) - C_{p,i}^{\text{эксп}}(T_i)}{C_{p,i}^{\text{эксп}}(T_i)} \right]^2, \quad (5)$$

где $C_{p,i}^{\text{расч}}(T_i)$ – рассчитанная теплоемкость из уравнения (2) при T_i ; $C_{p,i}^{\text{эксп}}(T_i)$ – экспериментальная теплоемкость при T_i ; ω_i – статистический вес (в настоящей работе все $\omega_i = 1$). Параметры модели приведены далее в табл. 3.

Таблица 2. Экспериментальные значения теплоемкости образца Ca40.10 на 1 моль формульной единицы стекла ($M = 62.16$ г/моль), $p^\circ = 0.1$ МПа

T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$	T, K	$C_p, \text{Дж}/(\text{моль К})$
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
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

Таблица 2. Окончание

$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль К})$	$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль К})$	$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}/(\text{моль К})$
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

Высокотемпературная калориметрия сброса и растворения. Для определения энталпии образования из оксидов образца стекла Ca40.10 была использована высокотемпературная калориметрия сброса и растворения. В качестве измерительной установки использовали коммерческий изопереболический типа Tian-Calvet калориметр сброса и растворения “Alexsys” фирмы SETARAM (Франция). Конструкция установки и порядок ее работы подробно описаны ранее в работе [14]. Данный прибор оснащен 3D-датчиком Calvet, который обеспечивает высокую чувствительность и исключительную точность измерений. В ходе экспериментов были использованы обе части 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 4–13 мг. Приращения энталпии между комнатной температурой и температурой внутри калориметра (800°C / 1073.15 K) рассчитаны по стандартному уравнению для эталонного материала [15]. Погрешность определения калибровочных коэффициентов составила менее 1%.

Для экспериментов готовили спрессованные таблетки исследуемого образца стекла Ca40.10 диаметром 1–2 мм и массой 1.7–9.7 мг. Взвешивания проводили на аналитических весах с точностью 0.00001 г. В качестве растворителя использовали свинцово-боратный расплав ($n(\text{PbO})/n(\text{B}_2\text{O}_3) = 2.01$; 30.00 ± 0.05 г), который был приготовлен из оксида свинца (II) (99.5%) и борной кислоты

Таблица 3. Параметры α_i и θ_i уравнения (2) для стекла Ca40.10

Параметр	Значение	Параметр	Значение
α_1	0.128125 ± 0.012	α_3	1.07782 ± 0.016
θ_1	90.003 ± 3.3	θ_3	527.483 ± 12
α_2	0.683633 ± 0.020	α_4	0.867402 ± 0.019
θ_2	227.603 ± 6.0	θ_4	1215.92 ± 29

(99.9%), далее помещенный в платиновые тигли. Этот растворитель был выбран из-за быстрого растворения в нем компонентов стекла Ca40.10. В ходе опытов было проведено 15 сбросов исследуемого образца в свинцово-боратный расплав при температуре 800°C / 1073.15 K. Эксперименты проводили в атмосфере сухого воздуха (поток 10 мл/мин). Дополнительно через расплав продували пузырьки воздуха со скоростью 5 мл/мин для ускорения растворения за счет постоянного перемешивания. Растворение каждого образца в растворителе занимало примерно 1.5 ч. Концентрация стекла в расплаве не превышала 0.01 ат. %. При ее достижении (или раньше) свинцово-боратный расплав обновлялся. Для обработки полученных данных использовалось программное обеспечение Calisto фирмы Setaram.

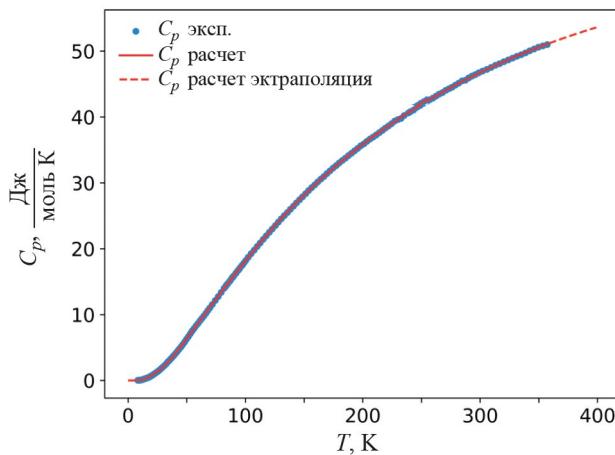


Рис. 2. Температурная зависимость теплоемкости образца стекла Ca40.10: синие точки – экспериментальные данные (табл. 2), красная линия – расчет с использованием суммы функций Планка–Эйнштейна, красная пунктирная линия – экстраполяция с использованием суммы функций Планка–Эйнштейна к 0 К и выше 350 К.

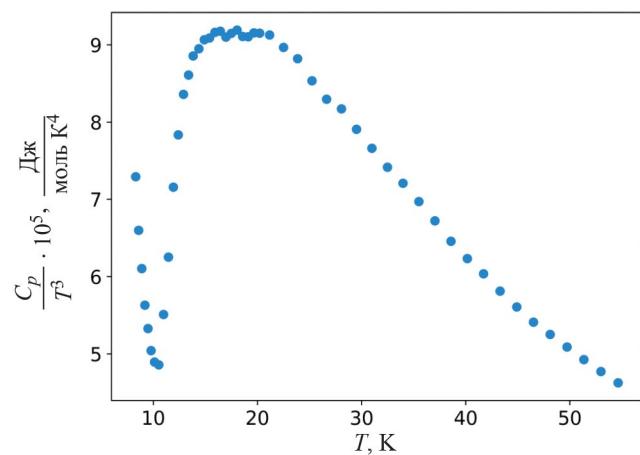


Рис. 4. Отклонение теплоемкости стекла Ca40.10 от закона кубов Дебая ($C_p \sim T^3$ при $T \rightarrow 0$ К). Данные нормированы к 1 молю формульной единицы стекла.

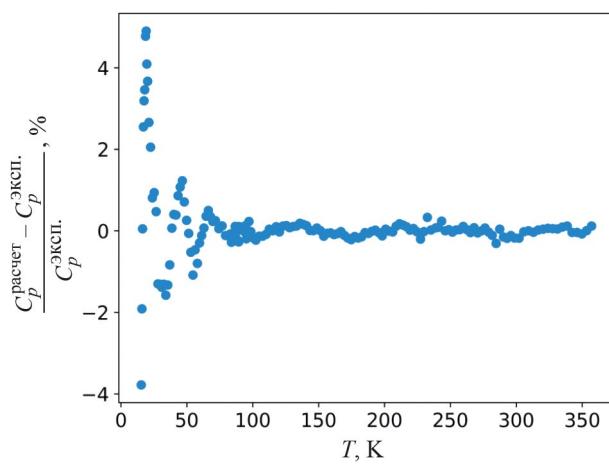


Рис. 3. Разница между измеренной теплоемкостью стекла Ca40.10 (табл. 2) и рассчитанной по уравнению (2) с использованием параметров из табл. 3.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Адиабатическая калориметрия. Экспериментально измеренные значения температурной зависимости мольной теплоемкости стекла Ca40.10 приведены в табл. 2 и на рис. 2. В процессе нагревания от 8 до 357 К температурная зависимость теплоемкости монотонно возрастает с ростом температуры; никаких аномалий в данном интервале температур не обнаружено.

Параметры α_i и θ_i , модели Планка–Эйнштейна [12], полученные минимизацией целевой функции

χ^2 (см. уравнение (5)), представлены в табл. 3. Значения даны с избыточным количеством значащих цифр во избежание потери точности при дальнейших расчетах и возможности корректного воспроизведения результатов эксперимента. На рис. 2 расчетная кривая изображена линией красного цвета, пунктирной линией показана экстраполяция теплоемкости с использованием суммы функций Планка–Эйнштейна к 0 К и выше 350 К.

На рис. 3 представлены относительные отклонения между измеренными и рассчитанными теплоемкостями стекла Ca40.10. Анализируя полученные результаты, можно заметить, что практически для всех точек при $T > 50$ К наблюдаются отклонения меньше, чем 0.4%, в то время как в интервале от 10 до 50 К они составляют около 2%. Данные для температур ниже 15 К на рис. 3 не приведены, поскольку абсолютное значение теплоемкости очень мало, а относительная ошибка существенно выше. Она может быть уменьшена за счет увеличения веса данных в этом интервале температур, но, как показали расчеты, этот искусственный прием практически не сказывается на значениях стандартных термодинамических функций при температурах выше 50 К. Принимая во внимание, что отклонение 0.2% для теплоемкости выше 50 К оценено только на основании измерений стандартных (реперных) веществ без учета возможного разброса измерений реальных выборок, мы считаем, что приведенные в табл. 3 параметры адекватно описывают полученные экспериментальные данные с помощью комбинации функций Планка–Эйнштейна.

Анализ результатов измерений в области очень низких температур (рис. 4) свидетельствует о том, что для стекла Ca40.10 не выполняется закон кубов Дебая ($C_p \sim T^3$ при $T \rightarrow 0$ К). На зависимости C_p/T^3

(T) появляется пик с широким максимумом в районе 17 К. Аналогичные зависимости были обнаружены на других составах стекол в системе $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [6, 8], а также у стекол другой трехкомпонентной системы $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{TiO}_2$ [16]. Возможное объяснение появления данного бозонного пика – влияние термической истории образца на теплоемкость при очень низких температурах [17].

Программа Cpfit, использованная в настоящей работе для сглаживания первичных результатов измерений $C_p(T)$, позволяет оценить неопределенность, вносимую в значения стандартных термодинамических функций при использовании модели Дебая и комбинации функций Планка–Эйнштейна. Для изученного стекла разница в значениях $S^\circ(298.15 \text{ K})$ составляет 0.001 Дж/(моль К) при погрешности определения энтропии 0.023 Дж/(моль К).

Стандартные термодинамические функции (C_p , $S^\circ(T)-S^\circ(0)$, $H^\circ(T)-H^\circ(0)$), рассчитанные с использованием уравнений (2)–(4) и параметров из табл. 3, представлены в табл. 4.

Полученные данные $C_p(T)$ были использованы для валидации инкрементной схемы, предложеной в работе [8]. Эта схема основана на учете вкладов парциальных мольных теплоемкостей чистых аморфных оксидов. Как видно из табл. 5, наблюдается очень хорошее согласие между сглаженными значениями теплоемкости, полученными с помощью функций Планка–Эйнштейна, и оцененными суммированием инкрементов $\langle \text{CaO} \rangle$, $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$ и $\langle \text{SiO}_2 \rangle$. Наблюдаемые отклонения являются случайными, и практически для всех температур их значение не превышает ошибку эксперимента.

Калориметрия сброса и растворения. Для определения энталпии образования стекла Ca40.10 из составляющих оксидов была использована калориметрия сброса и растворения. Все “протокольные” сведения (масса каждой таблетки m , масса свинцово-боратного расплава $m_{\text{расплава}}$, комнатная температура T_k , температура калориметра T_c , номер свинцово-боратного расплава, тепловой эффект растворения образца при каждом сбросе (Q)) представлены в табл. 6.

Для того, чтобы убедиться, что все эксперименты проводились в приближении бесконечно разбавленного раствора, нами была построена зависимость энталпии растворения стекла Ca40.10 от мольной доли растворенного вещества в свинцово-боратном расплаве (см. рис. 5). Видно, что какая-либо систематическая зависимость теплового эффекта от общего количества исследуемого образца в свинцово-боратном растворителе отсутствует, поэтому все значения были усреднены. Таким образом, энталпия растворения стекла Ca40.10 в свинцово-боратном расплаве при 800°C/1073.15 K составила $45.0 \pm 2.3 \text{ кДж/моль}$.

Таблица 4. Стандартные термодинамические функции стекла $(\text{CaO})_{0.5}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.1}(\text{SiO}_2)_{0.4}$

$T, \text{ К}$	$C_p, \text{ Дж}/(\text{К моль})$	$S^\circ - S^\circ(0), \text{ Дж}/(\text{К моль})$	$H^\circ - H^\circ(0), \text{ кДж}/\text{моль}$
0	0	0	0
10	0.032	0.0040	$3.55 \cdot 10^{-5}$
20	0.760	0.200	$3.28 \cdot 10^{-3}$
30	2.084	0.740	$1.70 \cdot 10^{-2}$
40	4.018	1.591	$4.71 \cdot 10^{-2}$
50	6.341	2.733	$9.87 \cdot 10^{-2}$
60	8.758	4.102	0.1742
70	11.16	5.633	0.2738
80	13.53	7.278	0.3973
90	15.86	9.007	0.5443
100	18.14	10.80	0.7143
150	28.14	20.13	1.882
200	35.83	29.32	3.489
250	41.89	38.00	5.438
298.15	46.57 ± 0.013	45.79 ± 0.023	7.572 ± 0.002
300	46.73	46.08	7.658
350	50.59	53.58	10.09
400*	53.64	60.54	12.70
450*	56.06	67.01	15.45
500*	57.99	73.02	18.30

* Экстраполированные данные.

С помощью экспериментально найденного значения энталпии растворения стекла Ca40.10 в свинцово-боратном расплаве при 800°C / 1073.15 K, а также литературных данных [18] для тепловых эффектов растворения кристаллических модификаций индивидуальных оксидов (CaO , Al_2O_3 , SiO_2), был составлен термохимический цикл и рассчитана энталпия образования из оксидов для исследуемого стекла Ca40.10 при 298.15 K (табл. 7). Эта величина оказалась отрицательной ($-17.6 \pm 2.6 \text{ кДж/моль}$), что косвенно объясняет, почему так легко получаются стекла на основе диоксида кремния.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных исследований синтезировано стекло состава $\text{Ca40.10} ((\text{CaO})_{0.501}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0.098}(\text{SiO}_2)_{0.401})$, проведена его паспортизация и экспериментальное определение термодинамических свойств с помощью двух калориметрических методов – низкотемпературной

Таблица 5. Сравнение значений теплоемкости стекла Ca40.10, оцененных с помощью инкрементной схемы [8] и аппроксимацией результатов измерений $C_p(T)$ комбинацией функций Планка–Эйнштейна (наст. раб.)

T , К	C_p (аппрокс)	C_p (оцен)	ε , %	T , К	C_p (аппрокс)	C_p (оцен)	ε , %
		Дж/(моль К)				Дж/(моль 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

Таблица 6. Тепловой эффект растворения (Q) исследуемого образца стекла Ca40.10 массой m в свинцово-боратном ($2\text{PbO}\cdot\text{B}_2\text{O}_3$) расплаве массой $m_{\text{расплава}}$ от комнатной температуры T_{k} до температуры калориметра $T_{\text{c}} = 800^{\circ}\text{C} / 1073.15$ К в атмосфере воздуха при $p^{\circ} = 0.1$ МПа*

Номер расплава	m , мг	$m_{\text{расплава}}$, г	T_{k} , °C / К	Q , кДж/моль**
1	6.97	30.00	36.1 / 309.25	49.88
1	4.92	30.00	36.1 / 309.25	47.09
1	5.87	30.00	36.1 / 309.25	51.01***
1	8.67	30.00	36.1 / 309.25	49.44
2	9.66	30.00	32.6 / 305.75	42.56
2	7.51	30.00	32.9 / 306.05	38.52
2	8.69	30.00	32.9 / 306.05	42.79
3	5.75	30.00	32.8 / 305.95	41.88
3	3.81	30.00	32.9 / 306.05	36.18
4	1.73	30.00	32.5 / 305.65	44.93
4	3.22	30.00	32.6 / 305.75	46.43
5	5.62	30.00	32.8 / 305.95	46.07
5	2.77	30.00	32.9 / 306.05	46.06
6	2.20	30.00	30.7 / 303.85	41.45
6	2.51	30.00	30.7 / 303.85	51.42
				45.0 ± 2.3 (5.1%)

* Стандартная неопределенность величин u : $u(p) = 1350$ Па, $u(m) = 0.01$ мг, $u(m_{\text{расплава}}) = 0.05$ мг, $u(T_{\text{k}}) = 0.05$ К, $u(T_{\text{c}}) = 0.05$ К.

** Тепловой эффект растворения, который включает в себя растворения образца в свинцово-боратном расплаве, а также нагрев образца от комнатной температуры T_{k} до температуры калориметра T_{c} .

*** После сброса данного образца был проведен еще один сброс массой 5.66 мг, который не представлен в табл. 6 и не был учтен в дальнейших расчетах (сбой при эксперименте).

Таблица 7. Термохимический цикл для расчета энталпии образования стекла Ca40.10 из составляющих оксидов

$\text{CaO}_{(\text{кр}, 298.15)} \rightarrow \text{CaO}_{(\text{раств}, 1073.15)}$	$\Delta H_1 = -7.08 \pm 2.31$ кДж/моль [18]
$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3_{(\text{кр}, 298.15)} \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{раств}, 1073.15)}$	$\Delta H_2 = 120.12 \pm 0.17$ кДж/моль [18]
$\text{SiO}_2_{(\text{кварц})}_{(\text{кр}, 298.15)} \rightarrow \text{SiO}_2_{(\text{раств}, 1073.15)}$	$\Delta H_3 = 47.79 \pm 0.32$ кДж/моль [18]
$\text{Ca40.10}_{(\text{ст}, 298.15)} \rightarrow \text{Ca40.10}_{(\text{раств}, 1073.15)}$	$\Delta H_4 = 45.0 \pm 2.3$ кДж/моль [наст. работа]
$0.501\text{CaO}_{(\text{кр}, 298.15)} + 0.098\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{кр}, 298.15)} + 0.401\text{SiO}_2_{(\text{кр}, 298.15)} \rightarrow \text{Ca40.10}_{(\text{ст}, 298.15)}$	$\Delta_f H_{\text{ox}, 298.15} (\text{Ca40.10})$
$\Delta_f H_{\text{ox}, 298.15} (\text{Ca40.10}) = 0.501\Delta H_1 + 0.098\Delta H_2 + 0.401\Delta H_3 - \Delta H_4 = -17.6 \pm 2.6$ кДж/моль	

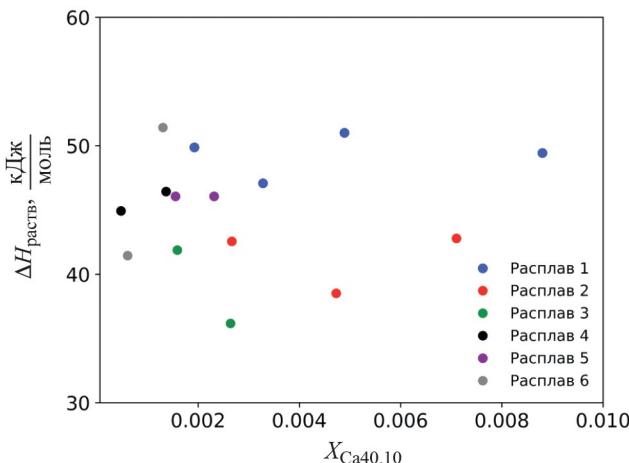


Рис. 5. Энталпия растворения в зависимости от мольной доли растворенного стекла Ca40.10 в свинцово-боратном расплаве при 1073.15 K ($m_{\text{раств}} = 30.00 \pm 0.05$ г).

вакуумной адиабатической калориметрии и высокотемпературной калориметрии сброса и растворения.

Показано, что теплоемкость стекла монотонно возрастает с ростом температуры в диапазоне от 8 до 357 K; фазовые переходы в этом интервале температур не обнаружены. Результаты измерений теплоемкости аппроксимированы полуэмпирической моделью Планка–Эйнштейна, которая адекватно описывает экспериментальные данные, полученные методом адиабатической калориметрии. С помощью калориметрии сброса и растворения в свинцово-боратном растворителе определена энталпия образования из оксидов образца стекла Ca40.10, которая составляет -17.6 ± 2.6 кДж/моль при 298.15 K.

В области низких температур у исследованного стекла на кривой $C_p(T)$ обнаружен бозонный пик с широким максимумом около 17 K, что согласуется с литературными данными для аналогичных образцов.

Подтверждена возможность применения инкрементной схемы для оценки теплоемкости трехкомпонентных стекол, образованных оксидами кальция, алюминия и кремния.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование проведено при финансовой поддержке Министерства науки и образования Российской Федерации, грант № 075-15-2021-1353. Работа частично выполнена с использованием оборудования, приобретенного за счет средств Программы развития Московского университета

(адиабатический калориметр БКТ-23 с измерительной системой “Аксамит-1102”).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Zajac M., Skocek J., Lothenbach B. et al.* // *Cem. Concr. Res.* 2020. V. 129. P. 105975. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2020.105975>
2. *Kucharczyk S., Zajac M., Stabler C. et al.* // *Cem. Concr. Res.* 2019. V. 120. P. 77. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2019.03.004>
3. *Westrum Jr E.* // *Trav. IVe Congr. Int. Verre.* 1956. P. 396.
4. *Robie R.A., Hemingway B.S., H. Wilson. W.* // *Am. Mineral.* 1978. V. 63. № 1–2. P. 109.
5. *Richert P., Robie R.A., Hemingway B.S.* // *Eur. J. Mineral.* 1991. V. 3. № 3. P. 475.
6. *Richert P., Robie R.A., Hemingway B.S.* // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1993. V. 57. № 12. P. 2751. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(93\)90388-D](https://doi.org/10.1016/0016-7037(93)90388-D)
7. *de Ligny D., Westrum E.F.* // *Chem. Geol.* 1996. V. 128. № 1–4. P. 113. [https://doi.org/10.1016/0009-2541\(95\)00167-0](https://doi.org/10.1016/0009-2541(95)00167-0)
8. *Richert P., Nidaira A., Neuville D.R. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta* 2009. V. 73. № 13. P. 3894. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2009.03.041>
9. *Navrotsky A., Hon R., Weill D. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1980. V. 44. № 10. P. 1409.
10. *Navrotsky A., Peraudeau G., McMillan P. et al.* // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1982. V. 46. № 11. P. 2039. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(82\)90183-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(82)90183-1)
11. *Varushchenko R.M., Druzhinina A.I., Sorkin E.L.* // *J. Chem. Thermodyn.* 1997. V. 29. № 6. P. 623. <https://doi.org/10.1006/jcht.1996.0173>
12. *Voronin G.F., Kutsenok I.B.* // *J. Chem. Eng. Data* 2013. V. 58. № 7. P. 2083. <https://doi.org/10.1021/je400316m>
13. *Voskov A.L., Kutsenok I.B., Voronin G.F.* // *Calphad.* 2018. V. 61. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.02.001>
14. *Kozin N.Yu., Voskov A.L., Khvan A.V. et al.* // *Thermochim. Acta* 2020. V. 688. P. 178600. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178600>
15. Standard Material 720, Synthetic Sapphire ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), National Bureau of Standards, 1982.
16. *Arkhipin A.S., Pisch A., Zhomin G.M. et al.* // *J. Non Cryst. Solids* 2023. V. 603. P. 122098. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2022.122098>
17. *Richert P., Robie R.A., Hemingway B.S.* // *Geochim. Cosmochim. Acta* 1986. V. 50. № 7. P. 1521. [https://doi.org/10.1016/0016-7037\(86\)90326-1](https://doi.org/10.1016/0016-7037(86)90326-1)
18. *Navrotsky A.* // *J. Am. Ceram. Soc.* 2014. V. 97. № 11. P. 3349. <https://doi.org/10.1111/jace.13278>