

APLIKACE TEORIE REGULÁRNÍHO IONOVÉHO ROZTOKU K VÝPOČTU KONCENTRAČNÍ ZÁVISLOSTI POVRCHOVÉHO NAPĚTÍ OXIDICKÝCH TAVENIN

RADIM BOCHŇÁK, JAROSLAV KALOUSEK, JAROSLAV KUPČÁK

Československá akademie věd, Ústav teorie hutnických procesů, Místecká 17, 703 00 Ostrava 3

Došlo 31. 10. 1986

S použitím teorie regulárního ionového roztoku byl proveden výpočet koncentrační závislosti povrchového napětí tavenin systému CaO—SiO₂, MgO—SiO₂, FeO—SiO₂, Na₂O—SiO₂, FeO—CaO, Na₂O—FeO, Fe₂O₃—FeO, CaO—Al₂O₃, CaO—Al₂O₃—SiO₂, CaO—SiO₂—Na₂O, CaO—MgO—SiO₂, FeO—Fe₂O₃—SiO₂, CaO—FeO—Fe₂O₃, CaO—FeO—SiO₂, FeO—Fe₂O₃—Na₂O, CaO—FeO—Fe₂O₃—SiO₂, CaO—Al₂O₃—SiO₂—Na₂O. Hodnoty povrchových interakčních parametrů se získaly metodou nejmenších čtverců. Souhlas mezi experimentálními a vypočtenými hodnotami je dobrý. S ohledem na hodnoty interakčních parametrů se diskutují teoretické předpoklady modelu.

ÚVOD

Znalost povrchových napětí a jejich závislost na složení soustavy a teplotě má význam v teorii i technologii výroby skla, silikátů i metalurgii, zde zejména z hlediska roztavených metalurgických strusek a jejich interakce s roztaveným kovem. Cílem předložené práce je využití literárních i vlastních experimentálních údajů k vyjádření kvantitativní formy závislosti povrchového napětí na složení soustavy na základě fyzikálně-chemického modelu regulárního ionového roztoku.

Pojem „regulární roztok“ poprvé zavedl Hildebrand [1], model regulárního ionového roztoku vypracoval Koževurov, nejdříve pro soustavy s jediným společným ionem [2], později pro soustavy s obecným počtem ionů [3] s aplikací pro metalurgické strusky. Kalousek a Kalousková použili model k termodynamické analýze fázových diagramů [4], [5]. Popel odvodil závislost povrchového napětí na složení pro polykomponentní systémy s jediným společným ionem [6]

$$\sigma = \sum_{i=1}^k x_i \sigma_i + K \sum_{i=1}^{k-1} \sum_{j=i+1}^k x_i x_j \alpha_{ij} \quad [\text{N m}^{-1}]. \quad (1)$$

Symbole v rovnici (1) značí: σ [N m⁻¹] povrchové napětí soustavy, σ_i [N m⁻¹] povrchové napětí čistých složek, k [1] počet složek, x_i , x_j molové (ionové) zlomky ionů stejného znaménka, α_{ij} [J mol⁻¹] interakční parametr. Konstantu K určuje rovnice

$$K = \frac{n_0(Z - Z_p)}{2Z N_A} = 5 \cdot 10^{-7} \quad [\text{mol m}^{-2}]. \quad (2)$$

Symbole značí: N_A [mol⁻¹] Avogadrova konstanta, n_0 [m⁻²] počet kyslíkových anionů v povrchové vrstvě, Z [1], Z_p [1] koordinační čísla ionů (kationů) v objemu a povrchové vrstvě. Z rovnic (1), (2) lze odvodit interakční povrchovou energii

$$Q_{ij} = K \alpha_{ij} = \frac{n_0(Z - Z_p)}{2Z N_A} \alpha_{ij} \quad [\text{J m}^{-2}] \quad (3)$$

Interakční parametr α_{ij} a interakční povrchová energie Q_{ij} vyjadřují kvantitativní odchylky od Temkinova modelu dokonalého ionového roztoku [7].

ZPRACOVÁNÍ EXPERIMENTÁLNÍCH DAT

Zde se využily experimentální údaje o povrchovém napětí čistých složek (uvedeny v tab. I), literární a vlastní naměřené hodnoty povrchových napětí v soustavách $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{SiO}_2$, $\text{FeO}-\text{SiO}_2$ [8], $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ [9], $\text{FeO}-\text{CaO}$, $\text{FeO}-\text{Na}_2\text{O}$ [10], $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [11], $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ [12], $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [6, 13, 14], $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ [12], $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ [6], $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [6, 15], $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{SiO}_2$ [16], $\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{Na}_2\text{O}$, $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3$ [17], $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ [18], $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{Na}_2\text{O}$ [19]. Celkem se využilo 121 experimentálních údajů pro uvedené soustavy. Vzhledem k rovnicím (1)–(3), za předpokladu stejné hodnoty konstanty K pro všechny soustavy, lze očekávat shodné hodnoty parametrů α_{ij} , Q_{ij} pro stejné kombinace ionů „i“, „j“ v různých systémech.

Tabulka I

Povrchová napětí roztavených čistých oxidů $T = 1673 - 2373 \text{ K}$

oxid	povrchové napětí [N m ⁻¹]	literatura
CaO	0,600	[22]
MgO	0,600	[22]
FeO	0,590	[23]
SiO ₂	0,300	[23]
Fe ₂ O ₃	0,311	[24]
Al ₂ O ₃	0,690	[25]
Na ₂ O	0,298	[24]

Z hlediska statistické spolehlivosti a transferability parametrů se použila metoda regresní analýzy, využívající simultánního zpracování dat všech uvedených soustav. Metoda vyžaduje stejnou teplotu pro všechny systémy.

Existuje-li obecně N soustav, lze z rovnic (1)–(3) odvodit součet čtverců odchylek

$$S = \sum_{I=1}^N \left\{ \sum_{J=1}^{n_I} [(y_I)_J - \sum_{j=1}^{k_I-1} \sum_{i=j+1}^{k_I} (x_{iI}x_{jI})_J Q_{ij-I}]^2 \right\}. \quad (4)$$

Zde S je součet čtverců odchylek, index „ I “ označuje libovolný systém ($1 \leq I \leq N$), index „ J “ experimentální údaj v systému I , n_I celkový počet experimentálních údajů v systému I , k_I určuje počet složek (v řešeném případě počet různých druhů kationů) v systému I , x_{iI} , x_{jI} ionové zlomky, veličinu $(y_I)_J$ určuje vztah

$$(y_I)_J = (\sigma_I)_J - \sum_{i=1}^{k_I} (\sigma_i x_{iI})_J. \quad (5)$$

Zde $(\sigma_I)_J$ odpovídá experimentální hodnotě, σ_i povrchovému napětí čisté složky. Podmínka nejmenších čtverců odchylek, užitá na rovnici (4), vede k určení parametrů Q_{ij-I} pro systém I . Metodicky popisuje celý postup, vedoucí k dalšímu statistickému zpracování, např. [20]. Soutava normálních rovnic se řešila numericky programem v jazyku BASIC metodou inverze matice a metodou elementární matice rotací [21].

Získané hodnoty regresních odhadů parametrů Q_{ij} a jejich směrodatné odchylky, výběrový koeficient korelace, směrodatná odchylka y a součet čtverců odchylek uvádí tab. II.

Tabulka II

Vypočtené povrchové interakční energie
 Výběrový koeficient korelace: 0,84
 Součet čtverců odchylek: 0,0735
 Směrodatná odchylka: 0,0263 N m⁻¹

Typ interakce	Interakční energie	Směrodatná odchylka
	[J m ⁻²]	
Ca ²⁺ ~ Fe ²⁺	-0,340	0,08
Ca ²⁺ ~ Si ⁴⁺	0,024	0,03
Ca ²⁺ ~ Fe ³⁺	2,033	0,64
Ca ²⁺ ~ Na ⁺	-0,076	0,55
Ca ²⁺ ~ Mg ²⁺	3,710	0,47
Ca ²⁺ ~ Al ³⁺	-0,099	0,08
Fe ²⁺ ~ Si ⁴⁺	-0,314	0,04
Fe ²⁺ ~ Fe ³⁺	-0,270	0,05
Fe ²⁺ ~ Na ⁺	-1,100	0,14
Fe ³⁺ ~ Si ⁴⁺	0,225	0,29
Na ⁺ ~ Si ⁴⁺	-0,083	0,04
Mg ²⁺ ~ Si ⁴⁺	-0,206	0,05
Al ³⁺ ~ Si ⁴⁺	-0,188	0,08
Fe ³⁺ ~ Na ⁺	0,956	0,26
Na ⁺ ~ Al ³⁺	-1,635	0,86

DISKUSE VÝSLEDKŮ

Podmínka stejné teploty pro všechny soustavy, vyplývající z metodiky výpočtu, nebyla zcela přesně dodržena. Údaje o teplotní závislosti výše uvažovaných soustav chybí. Maximální teplotní rozdíl mezi soustavami je 260 K. Podle [24] je teplotní závislost povrchového napětí u velkého počtu silikátových soustav v daném rozsahu teplot nevýrazná.

Souhlas experimentálních a vypočtených hodnot pro různé soustavy je přesto dobrý. Relativní rozdíly predikovaných a experimentálně zjištěných hodnot povrchového napětí se pohybují v rozmezí od 0,01 do 15 %.

Teoretická interpretace regresních odhadů parametrů Q_{ij} , popř. α_{ij} je obtížnější. Model regulárního roztoku předpokládá konstantní hodnotu parametrů α_{ij} pro stejné kombinace ionů „i“, „j“. Tabulka III ukazuje, že existují nezanedbatelné rozdíly pro systém, srovnávaný s literárními údaji. Tato situace může být způsobena několika faktory: výsledné hodnoty může do značné míry ovlivnit přesnost údajů uváděných různými autory, kde většinou chybí statistické zpracování měřených hodnot. V úvahu je nutno vzít i odlišnost metodik experimentálního sledování povrchového napětí.

Z fyzikálně-chemického hlediska mohou být rozdíly v interakčních parametrech, srovnávaných s literárními údaji, způsobeny těmito faktory: konstanta K podle rovnice (2) závisí na hodnotách Z , Z_p a n_0 . Práce [6] předpokládá přibližně stejnou hodnotu pro všechny oxidy. Tento předpoklad nemusí být nezbytně splněn, zejména ve složitějších soustavách. Jednoduchý model přísně regulárního roztoku vedoucí

k rovnici (1) se zakládá na interakci pouze nejbližších sousedů v quazikrystalické mřížce ionů téhož znaménka, zde kationů. Interakci v ionových taveninách však působí síly dalekého dosahu; roztavený elektrolyt tedy představuje jedinou makromolekulu. Hodnoty parametrů α_{ij} z literárních odkazů v tabulce III jsou odvozeny z objemových interakcí; povrchové interakce na mezifázovém rozhraní nemusí být nezbytně shodné, navíc zde mohou působit adsorbční jevy. Kromě výše uvedených předpokladů uvažuje model pouze konfigurační entropii, shodnou s konfigurační entropií dokonalého ionového roztoku, tedy zcela náhodné rozmístění ionů (zde kationů) v příslušné quazikrystalické mřížce, zanedbává tepelnou entropii. Za přítomnosti ionů s vysokým zobecněným momentem (definovaným podílem náboje k poloměru) — např. Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} — jsou interakce mezi těmito iony a ionem O^{2-} silnější a mohou vést k mikroheterogenitě taveniny, popř. ke vzniku komplexních ionů. Poloempirické korekce na tuto situaci uvádí již Kožuev [2]. Existují i jiné modely. Daněk [18] při výpočtu závislosti povrchového napětí v soustavě $\text{CaO}-\text{FeO}-\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ předpokládá aditivní změnu povrchového napětí se složením taveniny. Popova a Lepinskich [30] vypočetli povrchová napětí v soustavách $\text{CaO}-\text{SiO}_2$, $\text{MgO}-\text{SiO}_2$ a $\text{CaO}-\text{MgO}-\text{SiO}_2$ pomocí polymerního modelu silikátových tavenin. Demidenko [31] využívá k výpočtu metody, vycházející z teorie plánování experimentu.

Tabulka III

Přehled hodnot objemových interakčních energií v oxidových taveninách

Typ interakce	Interakční energie α_{ij} [kJ mol ⁻¹]	
	předložená práce	údaj z literatury
$\text{Ca}^{2+} \sim \text{Fe}^{2+}$	-680	-50,210 [26]
$\text{Ca}^{2+} \sim \text{Si}^{4+}$	48	-272,000 [26]
$\text{Ca}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}$	4660	-114,650 [26]
$\text{Ca}^{2+} \sim \text{Na}^+$	-152	
$\text{Ca}^{2+} \sim \text{Mg}^{2+}$	7420	18,800 [26]
$\text{Ca}^{2+} \sim \text{Al}^{3+}$	-198	
$\text{Fe}^{2+} \sim \text{Si}^{4+}$	-628	-41,840 [27, 28]
$\text{Fe}^{2+} \sim \text{Fe}^{3+}$	-540	-18,660 [27]
$\text{Fe}^{2+} \sim \text{Na}^+$	-2200	19,246 [28]
$\text{Fe}^{3+} \sim \text{Si}^{4+}$	450	32,640 [26]
$\text{Mg}^{2+} \sim \text{Si}^{4+}$	-412	-127,600 [29]
$\text{Na}^+ \sim \text{Si}^{4+}$	-166	-111,294 [28]
$\text{Al}^{3+} \sim \text{Si}^{4+}$	-376	
$\text{Fe}^{3+} \sim \text{Na}^+$	1921	-74,894 [28]
$\text{Al}^{3+} \sim \text{Na}^+$	-3270	

Kvantitativní model, zahrnující komplexně uvedené faktory, není znám. Výsledky této práce mají proto poloempirický charakter. Ačkoliv teoretický výklad není zcela uspokojivý, poměrně vysoká hodnota korelačního koeficientu nevede k nutnosti úplného zamítnutí modelu. Obdobné situace vznikají i v jednodušších soustavách atomárních roztoků [32]. Prakticky lze určených hodnot povrchových interakčních energií použít k výpočtu povrchového napětí soustavy při zadaném složení.

Literatura

- [1] Hildebrand J.: Am. Chem. Soc. 51, 66 (1929).
 [2] Kožeurov, V. A.: *Termodinamika metallurgických šlaků*, Sverdlovsk 1955.
 [3] Kožeurov V. A.: *Termodinamika i strojenije rastvorov*, Izd. ANSSSR, Moskva 1959.
 [4] Kalousek J.: Příspěvek ke statistické termodynamice roztaveného elektrolytu. Výzkumná zpráva úkolu IV-4-4/03, VŠB Ostrava 1985.
 [5] Kalousek J.—Kaloušková, G.: Application of Theory of Regular Ionic Solution to Calculation of the Liquidus Curve in the system $\text{LiF—Na}_3\text{AlF}_6$ in the Region of High Concentration of LiF, Chemical Papers, v tisku.
 [6] Popel S. T.: Poverchnostnoje natjaženije šlakovyh rasplavov in: *Metallurgičeskije slaki i primenenije ich v strojitelstve*, s. 97, pod red. A. A. Marčěnka, Moskva 1962.
 [7] Temkin M.: Acta Physicochim. URS 20, 411 (1945).
 [8] King, T. B.: J. Soc. Glass, Technol. 35, 241 (1951).
 [9] Shartsis L.—Spinner, S.: J. Res. Nat. Bur. Standards 40, 385 (1951).
 [10] Kozakevitch, P.: Rev. Mét. 46, 572 (1949).
 [11] U Din Fen—Viškarev A. I.—Javojskij, V. I.: IVUZ Čer. met. 6, 27 (1963).
 [12] Ogino K. a kol.: Trans. ISIJ 24, 522 (1984).
 [13] Mukai K. a kol.: Tetsu-to-Hagané 45, 147 (1981).
 [14] Bochnák R., Dobrovský L.: Vliv Al_2O_3 na povrchové napětí tavenin systému $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, Hutnické listy, v tisku.
 [15] Holéczy J., Bodnár L., Tomášek K.: Hutnické listy 27, 201 (1972).
 [16] Lee Y. E., Gaskell D. R.: Trans. ISIJ 11, 546 (1971).
 [17] Popel S. L., Jesin O. A.: ŽFCH 30, 1193 (1956).
 [18] Daněk V., Ličko T., Pánek Z.: Chem. Papers 39, 459 (1985).
 [19] Krušina J., Myslivec T.: Kovové materiály 13, 570 (1975).
 [20] Hátle J., Likeš J.: *Základy počtu pravděpodobnosti a matematické statistiky*, SNTL, Praha 1974.
 [21] Olehla M., Tišer J.: *Praktické použití FORTRANU*, NADAS, Praha 1975.
 [22] Jesin O. A.: *Fizikochimičeskije osnovy pirometallurgičeskich processov*, M.: Metallurgija 1966.
 [23] Cooper C. F., McCabe C. L.: Some Considerations on the Nature of the Surface of Silicate Melts in: *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, Part 1, p. 117, Interscience Publishers, New York 1961.
 [24] *Schlacken atlas*, Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1981.
 [25] Kingery W. D.: J. Amer. Cer. Soc. 42, 6, 1959.
 [26] Ban-Ya S., Chiba A., Hikosaka A.: Tetsu-to-Hagané 66, 1484 (1980).
 [27] Lumsden J.: The Thermodynamics of Liquid Iron Silicates in: *Physical Chemistry of Process Metallurgy*, Part 1, p. 165, Interscience Publishers, New York 1961.
 [28] Ban-Ya S., Hino M., Takezoe H.: Trans ISIJ 25, 1122 (1985).
 [29] Shim J. D., Ban-Ya S.: Tetsu-to-Hagané 67, 1745 (1981).
 [30] Popova E. A., Lepinskich B. M.: Metallurgy 23, 44 (1981).
 [31] Demidenko T. V., Černov N. N., Safina L. A.: IVUZ, Čer. met. 24, 9 (1981).
 [32] Grigorjan V., Belyanchikov L., Stomakhin A.: *Theoretical principles of Electric Steelmaking*, Mir Publishers, s. 41—45, Moskva 1983.

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕОРИИ РЕГУЛЯРНОГО ИОННОГО РАСТВОРА
 ДЛЯ РАССЧЕТА КОНЦЕНТРАЦИОННОЙ ЗАВИСИМОСТИ
 ПОВЕРХНОСТНОГО НАПРЯЖЕНИЯ ОКИСНЫХ РАСПЛАВОВ

Радим Бохняк, Ярослав Калоусек, Ярослав Купчак

*Институт теории металлургических процессов Чехословацкой академии наук,
 70300 Острава 3*

С помощью теории регулярного ионного раствора проводили расчет концентрационной зависимости поверхностного напряжения расплавов систем CaO—SiO_2 , MgO—SiO_2 , FeO—SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$, FeO—CaO , $\text{FeO—Na}_2\text{O}$, $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$, CaO—MgO—SiO_2 , $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—FeO—Fe}_2\text{O}_3$, CaO—FeO—SiO_2 , $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$, $\text{CaO—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, CaO—

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$. Уравнения, основывающиеся на модели регулярного полного раствора, обрабатывали методом наименьших квадратов. Обзор параметров взаимодействий приводится в табл. III. Имеется хорошее согласие между экспериментальными и рассчитанными величинами поверхностного напряжения. Теоретические предложения модели рассматриваются с точки зрения величин параметров взаимодействий.

APPLICATION OF THE REGULAR IONIC SOLUTION THEORY FOR CALCULATING THE CONCENTRATION DEPENDENCE OF SURFACE TENSION OF OXIDIC MELTS

Radim Bochnák, Jaroslav Kalousek, Jaroslav Kupčák

*Institute of the Theory of Metallurgical Processes
Czechoslovak Academy of Sciences, Ostrava 3, 703 00*

Using the theory of regular ionic solution, the concentration dependence of surface tension was calculated for melts in the systems CaO—SiO_2 , MgO—SiO_2 , FeO—SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O—SiO}_2$, FeO—CaO , $\text{FeO—Na}_2\text{O}$, $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$, CaO—MgO—SiO_2 , $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—FeO—Fe}_2\text{O}_3$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$, CaO—MgO—SiO_2 , $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—FeO—Fe}_2\text{O}_3$, CaO—FeO—SiO_2 , $\text{FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$, $\text{CaO—FeO—Fe}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$, $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Na}_2\text{O}$. The equations, based on the theory mentioned above, were resolved by the least squares method. A survey of interaction parameters is given in Table III. The agreement between the calculated and the experimental values is satisfactory. Theoretical aspects of a model are discussed in relation with the values of interaction parameters.