

А. А. ОФИЦЕРОВ, Л. Н. СОКОЛОВ, В. В. БАЙДОВ, Л. Л. КУНИН
ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ
В РАСПЛАВАХ CaO — Al₂O₃ — SiO₂

(Представлено академиком А. П. Виноградовым 25 XII 1970)

Строгий расчет поверхностных концентраций требует данных о концентрационной зависимости поверхностного натяжения раствора и концентрационной зависимости термодинамических активностей компонентов. В данной работе предложен приближенный способ, позволяющий рассчитывать поверхностные концентрации, используя только данные о концентрационной зависимости поверхностного натяжения раствора. Следует отметить, что указанная задача решается в рамках монослоя. В качестве примера рассмотрена оксидная система CaO — Al₂O₃ — SiO₂. Необходимые для расчета значения плотности и поверхностного натяжения измерены ранее (¹) (см. табл. 1).

Таблица 1

Поверхностные и объемные характеристики расплавов CaO — Al₂O₃ — SiO₂

Состав шланов, мол. %			V, см ³ /моль	σ, эрг·см ⁻²	exp(- $\frac{\sigma\omega_{cp}}{RT}$) · 10 ⁴	Поверхностные концентрации, мол. %		
CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂				CaO	Al ₂ O ₃	SiO ₂
50,0	0	50,0	22,2	470	11,45	25,7	0	64,7
47,5	5,0	47,5	23,1	490	10,44	26,8	2,6	67,2
45,0	10,0	45,0	24,05	500	9,97	26,7	5,5	67,0
39,4	21,2	39,4	25,8	515	9,29	24,6	12,6	62,7
35,0	30,0	35,0	27,1	522	9,00	23,0	18,3	57,6
30,0	40,0	30,0	28,4	530	8,67	20,4	25,4	51,3
67,0	33,0	0	26,6	625	5,60	70,6	32,4	0
60,3	29,7	10,0	26,4	588	6,64	53,6	23,6	22,3
57,0	28,0	15,0	26,3	575	7,05	47,7	21,8	31,5
46,9	23,1	30,0	26,0	535	8,48	32,6	15,0	52,5
40,2	19,8	40,0	25,8	517	9,21	25,7	11,8	64,3
30,2	14,8	55,0	25,9	485	10,69	16,7	7,6	76,1

Согласно работе А. А. Жуховицкого (²) отношение концентрации компонента в растворе поверхностного слоя N_i^o к концентрации в растворе объемной фазы N_i равно:

$$\frac{N_i^o}{N_i} = \frac{\gamma_i}{\gamma_i^o} \exp \frac{(\sigma - \sigma_i) \bar{\omega}_i}{RT}, \quad (1)$$

где σ_i и σ — поверхностное натяжение компонентов и раствора; $\bar{\omega}_i$ — парциальные молярные площади компонентов в поверхностном слое; γ_i^o и γ_i — коэффициенты активности в растворе поверхностного слоя и в растворе объемной фазы.

Сделаем следующие преобразования уравнения (1). Отношение γ_i / γ_i^o представим в виде $\exp(-\Delta / RT)$. При логарифмировании $\exp(-\Delta / RT) = \gamma_i / \gamma_i^o$ получаем $\Delta = RT \ln [\gamma_i^o / \gamma_i]$, т. е. Δ представляет собой работу перевода моля компонента из объема в поверхностный слой, связанную с различным отклонением от закона Рауля в объеме и поверхностном слое. Далее, величину $\sigma \bar{\omega}_i$ представим в виде двух слагаемых $\sigma \bar{\omega}_i = \sigma \bar{\omega}_i' + \sigma \omega_{cp}$.

Здесь $\omega_{\text{ср}}$ — среднее арифметическое значение молярных площадей компонентов раствора в поверхностном слое, определяемых по формуле $\omega = (M/\rho)^{2/3} N_A^{1/3}$ (M — молекулярная масса компонента; ρ — плотность; N_A — число Авогадро). Соответственно, $\bar{\omega}_i'$ — разность между парциальной молярной площадью компонента в поверхностном слое и $\omega_{\text{ср}}$. После этих преобразований уравнения (1) получаем:

$$N_i^{\omega} / N_i = \exp [(\sigma \bar{\omega}_{\text{ср}} + \sigma \bar{\omega}_i' - \sigma_i \bar{\omega}_i - \Delta_i) / RT]. \quad (2)$$

Отметим, что уравнение, подобное (2), было получено другим способом В. В. Павловым и С. И. Попелем (3).

Перепишем уравнение (2) в виде:

$$\frac{N_i^{\omega}}{N_i} = \exp \left(\frac{\sigma \bar{\omega}_i' - \sigma_i \bar{\omega}_i - \Delta}{RT} \right) / \exp \left(\frac{-\sigma \bar{\omega}_{\text{ср}}}{RT} \right). \quad (3)$$

Величину $\exp [(\sigma \bar{\omega}_i' - \sigma_i \bar{\omega}_i - \Delta) / RT]$, с известными допущениями, мож-

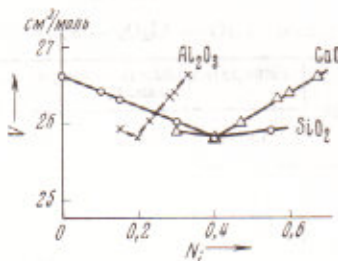


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость молярного объема расплавов от молярных долей окиси алюминия, кремнезема и окиси кальция для лучевого сечения $N_{\text{CaO}} / N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$

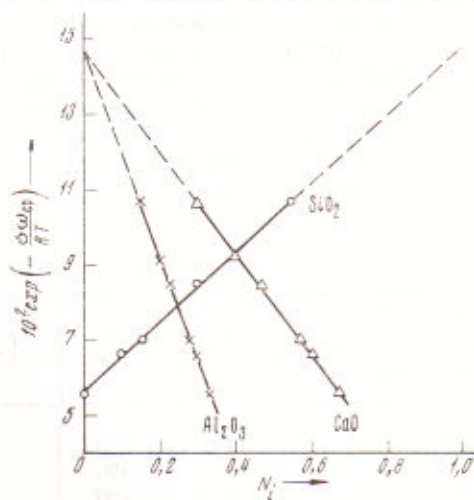


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость $\exp(-\sigma \bar{\omega}_{\text{ср}} / RT)$ от молярных долей окиси алюминия, кремнезема и окиси кальция для лучевого сечения $N_{\text{CaO}} / N_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 2$

но рассматривать как парциальную $\exp(-\sigma \bar{\omega}_{\text{ср}} / RT)$. Обозначим ее $\exp(-\sigma \bar{\omega}_{\text{ср}} / RT)^*$. Итак, имеем

$$\frac{N_i^{\omega}}{N_i} = \exp \left(\frac{-\sigma \bar{\omega}_{\text{ср}}}{RT} \right)^* / \exp \left(\frac{-\sigma \bar{\omega}_{\text{ср}}}{RT} \right). \quad (4)$$

Величину $\exp(-\sigma \bar{\omega}_{\text{ср}} / RT)^*$ в тройной системе определяли графическим способом. Так как любое, обладающее аддитивностью, свойство Y тройной системы $\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ (для краткости С—А—S) для расплавов, лежащих на лучевом сечении концентрационного треугольника, например $N_{\text{C}} / N_{\text{A}} = 2$, является линейной функцией молярной доли N_i каждого компонента, то, принимая во внимание $N_{\text{C}} + N_{\text{A}} + N_{\text{S}} = 1$ и $N_{\text{C}} / N_{\text{A}} = 2$, получаем

$$\begin{aligned} Y &= Y_{\text{S}} + N_{\text{C}}[(Y_{\text{C}} - Y_{\text{S}}) + \frac{1}{2}(Y_{\text{A}} - Y_{\text{S}})], \\ Y &= Y_{\text{S}} + N_{\text{A}}[2(Y_{\text{C}} - Y_{\text{S}}) + (Y_{\text{A}} - Y_{\text{S}})], \\ Y &= N_{\text{S}}[Y_{\text{S}} + \frac{1}{3}(2Y_{\text{C}} + Y_{\text{A}}) + \frac{1}{3}(2Y_{\text{C}} + Y_{\text{A}})], \end{aligned} \quad (5)$$

где $Y_{\text{C}}, Y_{\text{A}}, Y_{\text{S}}$ — свойства чистых компонентов.

Аналогичные выражения можно записать и для других лучевых сечений концентрационного треугольника. Уравнения (5) могут служить основой для графического определения парциальных полярных величин, в частности, парциальных молярных объемов. Чтобы применить описанный прием к любому свойству, нужно в первую очередь записать в аддитивной форме закон изменения этого свойства для идеального раствора.

В случае поверхностного натяжения согласно (3-5) имеем:

$$\exp(-\sigma\omega/RT) = N_1 \exp(-\sigma_1\omega/RT) + N_2 \exp(-\sigma_2\omega/RT) + N_3 \exp(-\sigma_3\omega/RT); \quad (6)$$

При выводе этого уравнения делали допущения, что растворы идеальны, парциальные молярные объемы компонентов в поверхностном слое и в объемной фазе одинаковы, что площади, занимаемые в поверхностном слое молекулами раствора и молекулами компонента, равны между собой. Если все эти условия выполняются, то величина $\exp(-\sigma\omega/RT)$ для сплавов, лежащих на лучевом сечении концентрационного треугольника, является линейной функцией молярной доли каждого компонента. В противном случае получаются кривые. Проводя касательные к кривым в точке, соответствующей составу заданного сплава, можно, используя уравнение (5), определить величину $\exp(-\sigma\omega_{cp}/RT)$.

На рис. 1 и 2 изображены молярный объем раствора V и величина $\exp(-\sigma\omega_{cp}/RT)$ в зависимости от молярной доли каждого компонента для лучевого сечения $N_{CaO}/N_{Al_2O_3} = 2$. Построив подобные графики для других лучевых сечений концентрационного треугольника, по углам наклона или по отрезкам, отсекаемым касательными на осях, определяем, используя уравнения вида (5), значения величин $\exp(-\sigma\omega_{cp}/RT)$ и парциальных молярных объемов.

Для исследованных расплавов $CaO - Al_2O_3 - SiO_2$ кривые $V = f(N_i)$ или $\exp(-\sigma\omega/RT) = \varphi(N_i)$ аппроксимировали прямыми, поэтому найденные величины $\exp(-\frac{\sigma\omega_{cp}}{RT})$ и парциальные молярные объемы соответствуют интервалу концентраций. Парциальные молярные объемы при этом оказались равными $V_{CaO} = 20,6 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $V_{Al_2O_3} = 37,2 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$, $V_{SiO_2} = 25,3 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$. Поверхностные концентрации, рассчитанные по уравнению (4), показали, что поверхностный слой обогащен кремнеземом. Введение Al_2O_3 в расплав метасиликата кальция способствует вытеснению кремнезема из объема в поверхностный слой, при этом отношение $N_{SiO_2}^w/N_{SiO_2}$, равное 1,3 для метасиликата кальция, увеличивается до 1,7 при 40 мол. % Al_2O_3 . Максимальных значений адсорбция кремнезема достигает вблизи бинарной системы $CaO - Al_2O_3$.

Поверхностные концентрации окиси кальция и глинозема ниже объемных, а величина N_i^w/N_i для этих компонентов растет по мере обогащения расплава глиноземом, но не превышает единицы. Предложенный выше способ расчета поверхностных концентраций достаточно прост по сравнению с описанными ранее, например (3, 6, 7). При определенном выборе исследуемых составов этот метод может быть распространен и на расплавы, содержащие более трех компонентов.

Поступило
18 XII 1970

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Л. Н. Соколов, В. В. Байдов, Л. Л. Куниин, Сборн. Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков, ч. I, Киев, 1969, стр. 299. ² А. А. Жуховицкий, ЖФХ, 18, 214 (1944). ³ В. В. Павлов, С. И. Попель, ЖФХ, 29, 184 (1965). ⁴ А. А. Офицеров, А. А. Жуховицкий, П. П. Пугачевич, Изв. высш. учебн. завед., Черн. металлургия, № 9, 5 (1966). ⁵ В. Б. Лазарев, ЖНХ, 3, 2347 (1958). ⁶ С. Е. Вайсбурд, А. Б. Шейнин, Сборн. Поверхностные явления в расплавах, Киев, 1968, стр. 34. ⁷ А. И. Русанов, С. А. Левичев, Там же, стр. 63.