

методу [8] для визначення складу чотирної евтектики, аналогічно аналізу попередньої чотирної системи. З урахуванням характеру взаємодії компонентів у підсистемах та характеристики чотирної нонваріантної точки (табл. 2), побудовано трьохвимірну модель, що відображає взаємне розташування фазових полів (об'ємів) первинної кристалізації компонентів чотирної системи $\text{KBF}_4\text{—NaBF}_4\text{—NaCl—Na}_2\text{SiF}_6$, проекція якої наведена на рис. 5.

РЕЗЮМЕ. Методами термического фазового анализа впервые исследованы диаграммы плавкости двух бинарных и четырех тройных систем, которые составляют поверхность тетраэдра состава четверных систем $\text{NaCl—NaBF}_4\text{—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$ (I) и $\text{NaCl—KCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$ (II). Рассчитаны и проверены экспериментально составы четверных эвтектик, кристаллизующихся при 406 и 316 °С. Установлено взаиморасположение фазовых областей первичной кристаллизации солей в многокомпонентных системах I и II.

SUMMARY. The melting-point diagrams of two binary and four ternary systems which are included into the surface of tetrahedron of composition quaternary systems $\text{NaCl—NaBF}_4\text{—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$

(I), $\text{NaCl—KCl—KBF}_4\text{—Na}_2\text{SiF}_6$ (II) have been investigated by the methods of thermal phase analysis. The composition of quaternary eutectics has been calculated (406 and 316 °C) and corrected experimentally. The disposition of the phase fields initial salt crystallization within multicomponent systems I, II has been established.

1. Делимарский Ю. К., Барчук Л. П. Прикладная химия ионных расплавов. -Киев: Наук. думка, 1988.
2. Бугаенко В. В., Касьяненко Г. Я. // Расплавы. -1992. -№ 6. -С. 77—78.
3. Бугаенко В. В., Касьяненко Г. Я. // Укр. хим. журн. -1993. -59, № 11. -С. 1136—1141.
4. Бугаенко В. В., Касьяненко Г. Я. // Проблеми хімії. Зб. наук. праць Сумського держ. педагогіч. ін-ту. -1997. -С. 11—17.
5. Бугаенко В. В., Єсипчук Ю. Г. // Там же. -1997. -С. 23—27.
6. Бергман А. Г., Селиванова Н. М. // Изв. СФХА. -1938. -11. -С. 225.
7. Бергман А. Г., Никонова Н. Н. // Журн. общ. химии. -1942. -12. -С. 460.
8. Бугаенко В. В. // Проблеми хімії. Зб. наук. праць Сумського держ. педагогіч. ін-ту. -1997. -С. 4—11.
9. Бокій Г. Б. Кристаллохимия. -М.: Наука, 1971.
10. Делимарский Ю. К., Чернов Р. В., Голов А. Г. // Укр. хим. журн. -1968. -34, № 9. -С. 880—889.

Сумський державний педагогічний інститут

Надійшла 10.07.98

УДК 546.661.49:543.22

В. В. Шаповалов

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПЕРОКСИДНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НАТРИЯ С ПЕРХЛОРАТОМ МАГНИЯ

Методами дифференциально-термического анализа (ДТА), термогравиметрии (ТГ), с использованием ИК-спектроскопии, рентгенофазового анализа и калориметрии изучено взаимодействие $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с Na_2O_2 и Na_2O . Установлено, что взаимодействие между ними протекает через ряд последовательных стадий с образованием Na_2O_2 , NaClO_4 и NaClO_3 как промежуточных веществ и MgO , NaCl , O_2 в качестве конечных продуктов. Предложено математическое описание процесса. Рассчитаны теоретические кривые ДТА и ТГ, соответствующие различным условиям эксперимента.

Окислительно-восстановительное взаимодействие перхлоратов некоторых металлов с пероксидом натрия известно давно. Это позволило разработать и реализовать методики анализа неорганических перхлоратов, основанные на процессах восстановления перхлорат-иона пероксо-ионом до хлорида натрия. Другой тип реакций между надпероксидом калия и перхлоратом лития обнаружил И. И. Вольнов с сотрудниками [1]. Взаимодействие происходит в соответствии со схемой:



Данная реакция была предложена авторами для получения кислорода. Весь кислород выделяется при нагреве стехиометрической композиции $\text{KO}_2\text{—LiClO}_4$ до температуры 600 °С. Этот уровень температуры обусловлен началом разложения об-

разующегося в результате реакции перхлората калия по схеме:



На основе реакции взаимодействия перхлората магния с надпероксидом натрия разработан состав для получения кислорода [2]. В дальнейшем было установлено, что надпероксид натрия способен взаимодействовать также с перхлоратами и других металлов [3]. Вместе с тем следует отметить, что, несмотря на существенный интерес к данному типу реакций, все полученные результаты являются разрозненными и в значительной мере носят качественный характер.

Цель настоящей работы состояла в математическом описании процесса термического взаимодействия перхлората магния с пероксидными соедине-

ниями натрия, а также в проверке известных и получении недостающих кинетических параметров, характеризующих данное взаимодействие.

В работе использовали перекристаллизованный перхлорат магния, который сушили под вакуумом по методике [4]. Пероксид натрия с содержанием активного кислорода 20 % и надпероксид натрия с содержанием активного кислорода 41 % использовали без дополнительной подготовки. Композиции $Mg(ClO_4)_2$ с Na_2O_2 или NaO_2 готовили в шаровой мельнице, снабженной предохранительной мембраной. Тепловые эффекты определяли на адиабатическом калориметре "Q-202" путем сжигания таблеток из исследуемых композиций в бомбе калориметра. ИК-спектры записывали на спектрофотометре "Specord-75IR", рентгенограммы снимали на дифрактометре "ДРОН-УМ1". Кривые ДТА и ТГ записывали при скорости нагрева 15 град/мин с использованием стеклянных и никелевых тиглей и Al_2O_3 в качестве эталона. Во избежание влияния влаги воздуха образцы для исследований готовили в изолированном боксе с безводным перхлоратом магния в качестве осушителя.

Взаимодействие безводного $Mg(ClO_4)_2$ с NaO_2 в условиях ДТА начинается при температуре 190 °С и сопровождается мощным экзотермическим эффектом с разогревом смеси до нескольких сотен градусов и значительной потерей массы (рис. 1, а). Площадь, ограниченная кривой ДТА и, как известно, пропорциональная тепловому эффекту процесса, имеет наибольшее значение при мольном соотношении $Mg(ClO_4)_2:NaO_2$ равном 1:2. Потеря массы при данном соотношении составляет 50 %, что хорошо согласуется с уравнением



Расчетный тепловой эффект данной реакции, равный 345.8 кДж/моль, близок к эксперименталь-

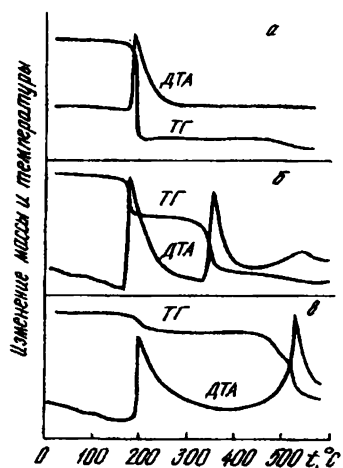


Рис. 1. Термограммы систем, содержащих NaO_2 и $Mg(ClO_4)_2$ в мольном соотношении: а — 2:1; б — 5.5:1; в — 2:1 в присутствии 50 % MgO . ТГ — термогравиметрические кривые; ДТА — кривые дифференциально-термического анализа.

но найденному 320 ± 10 кДж/моль. Несколько меньшее значение экспериментального теплового эффекта, по-видимому, связано с неполнотой протекания процесса (1) в калориметрических экспериментах. Образование в качестве основных конечных продуктов MgO и $NaCl$ подтверждается рентгенофазовым анализом. Вместе с тем, в поверхностных слоях прореагировавших таблеток ИК-спектроскопически обнаружены полосы, относящиеся к перхлорат-иону. Композиции при мольном содержании $NaO_2:Mg(ClO_4)_2 < 2$ разлагаются с выделением в газовую фазу большого количества хлора, что вполне соответствует реакции разложения избыточного $Mg(ClO_4)_2$ по схеме [5]:



При увеличении содержания в системе NaO_2 на кривых ДТА проявляются три экзотермических эффекта — при температурах 190, 350 °С и плохо разрешенный в интервале 450—550 °С (рис. 1, б). Всем эффектам соответствует потеря массы образца. ИК-спектры продуктов, образующихся после первого экзотермического эффекта, содержат отчетливо выраженные характерные полосы перхлорат-иона в области волновых чисел 1100 см^{-1} , что свидетельствует об отсутствии термической деструкции перхлорат-иона. Рентгенограммы содержат рефлексы, соответствующие $NaClO_4$ и MgO . После второго экзотермического эффекта в конечных продуктах преобладает $NaCl$ и MgO . Природа третьего экзотермического эффекта не совсем ясна. Однако поскольку он наблюдается в системах, содержащих избыточное количество пероксидных соединений натрия, то, вероятно, обусловлен их взаимодействием с материалом тигля.

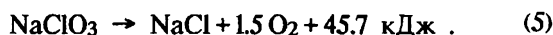
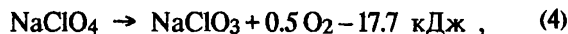
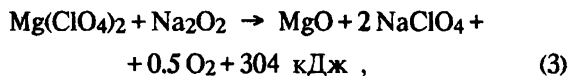
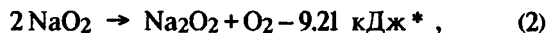
Первому экзотермическому эффекту предшествует незначительный эндотермический эффект при температурах 120–190 °С. Поскольку он сопровождается потерей массы и отсутствует на термограммах смесей Na_2O_2 с $Mg(ClO_4)_2$, то может быть отнесен к разложению надпероксида натрия в пероксид [6]:



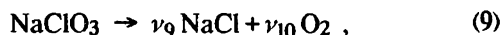
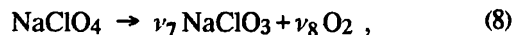
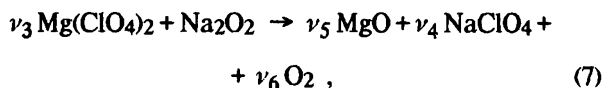
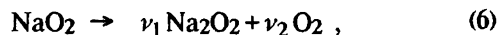
На кривых ДТА смесей NaO_2 с $Mg(ClO_4)_2$, взятых при мольном соотношении 2:1, но разбавленных с целью уменьшения саморазогрева смеси одним из конечных продуктов взаимодействия — MgO , наблюдаются два экзотермических эффекта в интервалах температур 190–200 и 480–520 °С и эндотермический — при 120–190 °С (рис. 1, в). Как и при избыточном содержании NaO_2 , после первого экзотермического эффекта основными продуктами взаимодействия являются перхлорат натрия и оксид магния. После второго — $NaCl$ и MgO . Смещение температуры разложения перхлората натрия с 350 °С при избытке пероксидных соединений натрия до 480–520 °С при их отсутствии в продуктах реакции объясняется известным фактом [7] катали-

тического действия кислородных соединений натрия на разложение хлоратов и перхлоратов натрия.

Таким образом, исходя из вышеизложенного, а также учитывая, что перхлорат натрия разлагается через стадию образования хлората натрия [8], схему взаимодействия $Mg(ClO_4)_2$ с Na_2O_2 можно представить следующим образом:



Систему уравнений (2)–(5) представим следующим образом:



где ν_1 – ν_{10} — массовые стехиометрические коэффициенты, равные соответственно 0.709, 0.291, 2.8623, 3.1403, 0.5168, 0.2052, 0.8693, 0.1307, 0.549, 0.451.

Тогда уравнения сохранения вещества для системы (6)–(9) будут иметь вид:

$$\text{для } Na_2O_2 \quad \frac{dm_1}{d\tau} = -m_1^0 k_1^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_1}{RT}\right) \cdot f(\alpha_1) , \quad (10)$$

$$\text{для } Mg(ClO_4)_2 \quad \frac{dm_2}{d\tau} = -m_2^0 k_2^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_2}{RT}\right) \cdot f(\alpha_2) \cdot n , \quad (11)$$

$$\text{для } Na_2O_2 \quad \frac{dm_3}{d\tau} = -\nu_1 \cdot \frac{dm_1}{d\tau} + \frac{1}{\nu_3} \cdot \frac{dm_2}{d\tau} , \quad (12)$$

$$\text{для } NaClO_4 \quad \frac{dm_4}{d\tau} = -\frac{\nu_4}{\nu_3} \cdot \frac{dm_2}{d\tau} - \frac{1}{\nu_8} \cdot \frac{dm_6}{d\tau} , \quad (13)$$

$$\text{для } NaClO_3 \quad \frac{dm_5}{d\tau} = -\frac{\nu_7}{\nu_8} \cdot \frac{dm_6}{d\tau} - \frac{1}{\nu_9} \cdot \frac{dm_7}{d\tau} , \quad (14)$$

$$\text{для } O_2, \text{ получаемого по реакции (8):} \\ \frac{dm_6}{d\tau} = \nu_8 k_3^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_3}{RT}\right) \cdot m_4 , \quad (15)$$

$$\text{для } NaCl \quad \frac{dm_7}{d\tau} = \nu_9 k_4^0 \cdot \exp\left(\frac{-E_4}{RT}\right) \cdot m_5 , \quad (16)$$

где m_1 – m_7 — текущие массовые доли Na_2O_2 , $Mg(ClO_4)_2$, Na_2O_2 , $NaClO_4$, $NaClO_3$, O_2 (по реакции (8)), $NaCl$; k_i^0 , E_i — предэкспоненциальный множитель и энергия активации соответствующей

реакции; τ — время; $f(\alpha_i)$ — кинетическая функция; $\alpha_i = (m_i^0 - m_i) / m_i^0$ — степень превращения компонента; m_i^0 — исходная массовая доля компонента; n — мольная доля Na_2O_2 в системе исходных компонентов и продуктов реакции, окружающих частицы $Mg(ClO_4)_2$.

Уравнение сохранения энергии в системе (6)–(9) для постоянной скорости нагрева цилиндрического образца, при допущении, что в образце отсутствуют значительные градиенты температуры и концентраций реагирующих веществ, а теплообмен образца с печью осуществляется конвекцией и излучением, можно представить следующим образом:

$$\frac{dT}{d\tau} = b + \frac{1}{C} \sum \frac{Q_i dm_i}{d\tau} - \frac{4}{C\rho D} \left[\beta(T - T_n) + \sigma_0 \varepsilon(T^4 - T_n^4) \right] , \quad (17)$$

где T — текущая температура образца; C — средняя удельная теплоемкость образца; b — скорость нагрева; ρ , D — плотность и диаметр образца; σ_0 — постоянная Стефана-Больцмана; ε — приведенная степень черноты образца; β — коэффициент конвективного теплообмена между образцом и атмосферой печи; Q_i — тепловые эффекты, относящиеся, соответственно, к разложению единицы массы Na_2O_2 , взаимодействию $Mg(ClO_4)_2$ в реакции (7), выделению O_2 в реакции (8), образованию $NaCl$ в реакции (9); $T_n = b \cdot \tau$ — температура печи.

Расчет системы уравнений (10)–(17) и построение кривых ТГ и ДТА осуществляли по программе "ДТА" [9]. При выполнении вычислений использовали следующие теплофизические данные: $b = 15$ град/мин; $C = 1.255$ кДж/(кг·К); $\varepsilon = 0.75$; $\sigma_0 = 5.67 \cdot 10^{-8}$ Вт/(м²·К⁴); $\rho = 1000$ кг/м³; $D = 0.01$ м; $\beta = 5$ Вт/(м·К); $Q_1 = -83.7$; $Q_2 = 1360$; $Q_3 = -1106$; $Q_4 = 777.2$ кДж/кг.

Для определения вида кинетических функций $f(\alpha)$ и оценки значений E/R и $\ln k^0$ использовали совместно данные ТГ и ДТА. Из уравнений твердофазной кинетики (например, уравнение (10)) следует, что при правильно выбранном виде функции $f(\alpha)$ и наличии аррениусовской зависимости константы скорости от температуры должна иметь место линейная зависимость вида:

$$\ln \frac{dm/d\tau}{f(\alpha)} = \ln k_T = \ln k^0 - \frac{E}{RT} , \quad (18)$$

где k_T — константа скорости при температуре T .

Степень превращения и температура в образце могут быть легко определены из данных ДТА и ТГ, а значения производной массы по времени — путем численного дифференцирования ТГ-кривой. Линеаризация ТГ-кривой в координатах $\ln \left\{ \frac{(dm/d\tau)}{f(\alpha)} \right\} - \frac{1}{T}$ позволяет определить эффектив-

* Тепловые эффекты приведены в термодимической системе.

ные значения энергии активации и предэкспоненты. Разложение надпероксида натрия в присутствии перхлората магния, как и при наличии перхлората натрия [7], начинается при более низких температурах, чем индивидуального. ТГ-кривая разложения надпероксида натрия, как видно из рис. 2, хорошо линейризуется в координатах $\ln \left\{ \frac{(dm/dt)}{f(\alpha_1)} \right\} - \frac{1}{T}$ если формальное кинетическое уравнение имеет вид $f(\alpha_1) = (1 - \alpha_1)^{2/3}$. Приведенной зависимости соответствует уравнение $\ln k_T = (19.4 \pm 2.2) - (10400 \pm 500)/T$ при коэффициенте корреляции, равном 0.98. Соответственно кинетические параметры разложения NaO_2 в присутствии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в интервале температур 120–190 °С равны: $\ln k_1^0 = 19.4 \pm 2.2$; $E_1/R = 10400 \pm 500$ К. Полученные значения меньше, чем в случае чистого NaO_2 ($E_1/R = (15.5 \pm 2.2) \cdot 10^3$ К и $\ln k_1^0 = 23 \pm 3$ с⁻¹), что подтверждает существенное влияние перхлорат-ионов на процесс термического разложения NaO_2 .

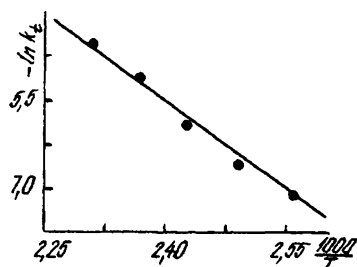


Рис. 2. Зависимость константы скорости термического разложения NaO_2 в присутствии $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ от температуры.

Разложение NaClO_4 и NaClO_3 в присутствии избытка пероксидных соединений натрия подчиняется кинетическому уравнению первого порядка с параметрами: для NaClO_4 — $\ln k_3^0 = 31.37$; $E_3 = 45 \pm 1.3$ ккал/моль; для NaClO_3 — $\ln k_4^0 = 29.753$; $E_4 = 44.7 \pm 2.1$ ккал/моль [7]. В случае стехиометрических соотношений перхлората магния и пероксидных соединений натрия, разложение образующегося по реакции (3) NaClO_4 и, в дальнейшем, NaClO_3 происходит в присутствии оксида магния. Поскольку второй экзотермический эффект (рис. 1, в) наблюдается при температурах меньших, чем для индивидуального NaClO_4 (540–580 °С), то это свидетельствует о влиянии оксида магния на процесс разложения перхлората натрия. Одним из наилучших кинетических параметров, позволяющих вполне удовлетворительно описать как процесс разложения NaClO_4 , так и NaClO_3 в присутствии MgO , являются значения k^0 и E , равные для NaClO_4 — $\ln k_3^0 = 28.6 \pm 0.4$; $E_3 = 498 \pm 24$ ккал/моль; для NaClO_3 — $\ln k_4^0 = 30.9 \pm 0.4$; $E_4 = 532 \pm 2.7$ ккал/моль. Приведенные величины близки

соответствующим значениям для разложения NaClO_4 и NaClO_3 в присутствии NaOH [10]. Результат решения системы уравнений (13)–(17) для разложения NaClO_4 и (14)–(17) для NaClO_3 при данных значениях показал (рис. 3), что расчетные термографические кривые практически совпадают с экспериментальными.

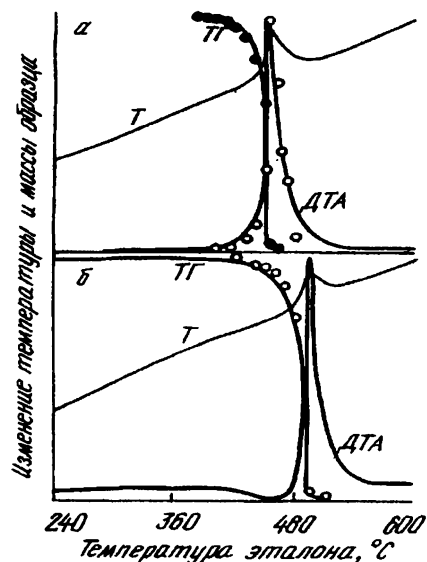


Рис. 3. Термограммы NaClO_3 (а) и NaClO_4 (б) в присутствии MgO при мольном соотношении $\text{NaClO}_3:\text{MgO}=1:1$. Сплошные линии — расчетные кривые, точки — из экспериментальных кривых ТГ и ДТА.

Кинетическое уравнение, а также кинетические параметры реакции взаимодействия смеси порошкообразных $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и Na_2O_2 вследствие интенсивного протекания процесса, сопровождающегося саморазогревом смеси до нескольких сотен градусов, общепринятыми методами определить не удалось. Поэтому для оценки кинетических параметров изучалось взаимодействие как между тонкими слоями $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и Na_2O_2 , так и порошкообразной эквимольной смеси компонентов, разбавленной большим количеством оксида магния для уменьшения влияния саморазогрева на скорость процесса.

Полученные данные удовлетворительно линейрируются в координатах $\ln \left\{ \frac{(dm/dt)}{f(\alpha_2)} \right\} - \frac{1}{T}$ при формальных кинетических уравнениях вида $f(\alpha_2) = \alpha^m (1 - \alpha_2)^n$ и $f(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^n$. Однако вследствие низкого коэффициента корреляции ($r = 0.8$) величины n и m могут быть оценены лишь как лежащие в пределах примерно от 0.5 до 1. Соответственно этому эффективная энергия активации изменяется в диапазоне от 10 ккал/моль для функций вида $f(\alpha_2) = \alpha^m (1 - \alpha_2)^n$ до 16 ккал/моль для $f(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^n$. Вместе с тем, столь малые значения

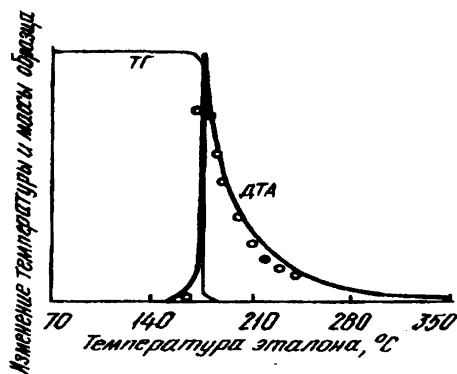
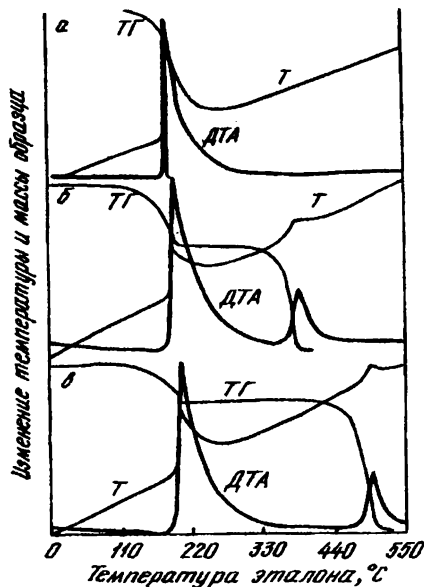


Рис. 4. Термограмма системы $\text{Na}_2\text{O}_2\text{—Mg}(\text{ClO}_4)_2$ при мольном соотношении компонентов 1:1. Сплошные линии — расчетные кривые. Точки взяты из экспериментальных кривых ТГ и ДТА.

Рис. 5. Расчетные термограммы систем, содержащих Na_2O_2 и $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ в мольном соотношении: а — 2:1; б — 5.5:1; в — 2:1 в присутствии 50 % MgO .



энергии активации для твердофазных процессов, даже при большом их разбросе, позволяют сделать вывод, что во взаимодействие между $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и Na_2O_2 определяющий вклад вносят диффузионные ограничения. Поскольку $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ как до своего разложения, так и в процессе разложения остается в твердой фазе, а пероксидные соединения натрия уже при нагреве до 200°C — температуре, близкой к температуре их взаимодействия с $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$, приобретают электропроводимость, можно полагать, что скорость взаимодействия $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с Na_2O_2 определяется диффузией Na_2O_2 к поверхности частиц $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$.

Поскольку однозначно не удалось определить вид кинетической функции, характеризующей взаимодействие между $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ и Na_2O_2 , то на данном этапе были проанализированы оба типа функций в предположении, что частицы $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ имеют кубическую или сферическую форму, т. е. $n = m = 2/3$. Решение системы уравнений (11)–(17) при $E_2 = 10$ ккал/моль для $f(\alpha_2) = \alpha_2^{2/3} \cdot (1 - \alpha_2)^{2/3}$ и 16 ккал/моль для $f(\alpha_2) = (1 - \alpha_2)^{2/3}$ позволяет достаточно хорошо описать ДТА кривую взаимодействия $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ с Na_2O_2 (рис. 4), хотя это не снимает вопрос об уточнении кинетических параметров рассматриваемого процесса и их определении для аналогичных сильно экзотермических реакций, например, приведенных в [3].

Решение системы уравнений (10)–(17), соответствующих различным условиям эксперимента, приведено на рис. 5. При расчете систем с мольным соотношением исходных компонентов, равным 2:1 (рис. 5, а, в), использовались значения E и k^0 для процесса разложения NaClO_4 и NaClO_3 в присутствии оксида магния. Для кривых на рис. 5, б

использовались значения E и k^0 процесса разложения хлората и перхлората натрия при избытке пероксидных соединений натрия. Учитывая, что расчет мог быть выполнен только при ряде допущений, можно говорить о вполне удовлетворительном соответствии расчетных термографических кривых с экспериментальными, приведенными на рис. 1.

РЕЗЮМЕ. Методами диференційно-термічного аналізу (ДТА), термогравіметрії (ТГ) з використанням ІЧ-спектроскопії, рентгенофазового аналізу і калориметрії вивчено взаємодію $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ з Na_2O_2 та Na_2O . Встановлено, що взаємодія між ними здійснюється через ряд послідовних стадій з утворенням Na_2O_2 , NaClO_4 та NaClO_3 як проміжних речовин і MgO , NaCl , O_2 як кінцевих продуктів. Запропоновано математичний опис процесу. Розраховані теоретичні криві ДТА і ТГ, відповідні різним умовам експерименту.

SUMMARY. The interaction of $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ with Na_2O and Na_2O_2 was investigated by IR-spectroscopy, Thermal Analysis (TA), X-ray powder diffraction and calorimetry. It is established, that the interaction between them proceeds through a number of consecutive stages with formation Na_2O_2 , NaClO_4 and NaClO_3 as intermediate substances and MgO , NaCl , O_2 as final products. The mathematical description of process is offered. The theoretical curves TA, appropriate to various conditions of experiment are designed.

1. Брунер В. Я., Саята А. В., Вольнов И. И. // Изв. АН Латвийской ССР. Сер. химич. -1973. № 4. -С. 397.
2. Пат. РФ № 2029112 / Шаповалов В. В., Масляев В. С., Ванин В. И. и др. -Открытия. Изобрет. -1995. -№ 5.
3. Никитина Э. К., Росоловский В. Я. // Журн. неорган. химии. -1996. -41, № 7. -С. 1080—1083.
4. Карякин Ю. В., Ангелов И. И. Чистые химические вещества. -М.: Химия, 1974.
5. Лемешева Д. Г., Кривцов Н. В. // Журн. неорган. химии. -1985. -30, № 3. -С. 2216—2219.
6. Роде Т. В., Гольдер Г. А. // Изв. АН СССР. ОХН. -1956. № 3. -С. 299—302.

7. Никитина З. К., Росоловский В. Я. // Журн. неорган. химии. -1995. -40, № 3. -С. 396—399.
8. Ильин К. Г., Хорунжий Б. И. // Журн. физич. химии. -1972. -46, № 6. -С. 1457—1461.

9. Шаповалов В. В., Гороховский А. Н. Моделирование процессов термического разложения твердых веществ. // Деп. в ГНТБ Украины. -1997. № 368 -УК97. -С. 47.
10. Seward R. P., Otto H. W. // J. Chem. Phys. -1961. -65, № 11. -P. 2078.

Донецкий государственный технический университет

Поступила 15.06.98

УДК 669.017.162:620.186.1:539.219.3

М. М. Чураков

МАССОПЕРЕНОС ПРИ РОСТЕ СЛОЯ ПРОМЕЖУТОЧНОЙ ФАЗЫ В ДИФфуЗИОННОЙ СИСТЕМЕ С УЧАСТИЕМ РАСПЛАВА

С использованием термодинамического подхода к описанию межфазного транспорта компонентов в бинарной системе проанализирован рост слоя промежуточной фазы в диффузионной системе, которая состоит из фазы чистого компонента и двухкомпонентной жидкости. Описана кинетика роста слоя промежуточной фазы как в общем случае, так и в системе с насыщенной жидкостью. Показано, что состав жидкости на границе раздела со слоем зависит от толщины последнего. Выяснены условия образования в рассмотренной системе пересыщенной жидкости. Разработанный подход позволяет описать одновременное образование промежуточной фазы как в виде слоя, так и в виде выделений в объеме жидкости.

Образование слоев промежуточных фаз в диффузионных системах с участием расплава — распространённое явление, особенно в процессах сварки, пайки и формирования композиционных материалов. Возможность управления этим явлением во многом определяется четким пониманием его механизма, поэтому соответствующим теоретическим разработкам посвящено много исследований. В части таких разработок постулируется близость составов фаз на межфазных границах соответствующим равновесным значениям. Наиболее четко такой подход изложен в работах [1–3]. Более общий подход, учитывающий неравновесность составов фаз на границе их раздела применительно к рассматриваемой задаче описан в [4, 5]. В рамках этого подхода поток I^* компонента в фазу через межфазную границу определяется выражением, формально соответствующим уравнению Нернста $I^* \sim (c_0 - c)$ [6]. Согласно такому представлению, поток I^* в фазу пропорционален отклонению концентрации c рассматриваемого компонента на межфазной границе от равновесного для данной фазы значения c_0 и не зависит от состава смежной фазы. Обсуждалась [7–11] возможность описать межфазный поток в функции от составов обеих смежных фаз, однако такой подход не использовался для анализа роста слоев промежуточных фаз. Учет влияния граничных составов обеих смежных фаз на межфазные потоки компонентов в процессе диффузионно-зависимого фазового превращения может выявить эффекты, принципиально не описываемые при использовании выражений типа уравнения

Нернста. В настоящей работе для описания межфазных потоков принято выражение [9], которое дает возможность связать поток компонента с составами смежных фаз

$$I^* \sim \left[\exp \left(\frac{\mu_\alpha - \mu^0}{RT} \right) - \exp \left(\frac{\mu_\beta - \mu^0}{RT} \right) \right], \quad (1)$$

где μ_α , μ_β , μ^0 — химические потенциалы (ХП) рассматриваемого компонента соответственно в смежных фазах (индексы α , β) на границе их раздела и в системе в условиях равновесия этих фаз; T , R — температура и газовая постоянная. Конкретизируя связь ХП компонентов в смежных фазах и используя (1), можно описать взаимосвязь потоков компонентов через границу раздела этих фаз. Возможность такого описания межфазного переноса компонентов впервые показана для случая контакта двух твердых растворов в [10].

В настоящем сообщении рассматриваются процессы переноса в двухкомпонентной диффузионной системе, состоящей из твердой фазы, образуемой компонентом A , и жидкой на основе компонента B , объем которой будем считать бесконечным. Растворимость компонента B в фазе, образуемой компонентом A , считаем пренебрежимо малой. Будем также считать, что в системе $A-B$ существует промежуточная фаза (α -фаза) с узкой областью гомогенности, соответственно, ее мольный объем Ω_α и отношение мольных долей компонентов в пределах этой области изменяются незначительно (это не исключает существенного изменения в ней ХП компонентов). Границы раздела фаз примем