

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  $\mu_\alpha$ ,  $\mu_\beta$ ,  $\mu^0$  — химические потенциалы (ХП) рассматриваемого компонента соответственно в смежных фазах (индексы  $\alpha$ ,  $\beta$ ) 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 ( $\alpha$ -фаза) с узкой областью гомогенности, соответственно, ее мольный объем  $\Omega_\alpha$  и отношение мольных долей компонентов в пределах этой области изменяются незначительно (это не исключает существенного изменения в ней ХП компонентов). Границы раздела фаз примем

плоскими и будем рассматривать одномерную диффузионную зону, схема которой (рисунок) не отличается от использованных в работах [1—4].

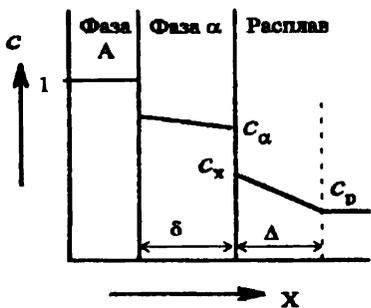


Схема распределения мольной доли  $c$  компонента  $A$  в рассматриваемой одномерной трехфазной диффузионной зоне по координате  $x$ .

Рассмотрим уравнения, учитывающие движущие силы транспорта компонентов в системе. При малых отклонениях ХП компонентов на границах раздела фаз от равновесных значений в рамках термодинамики необратимых процессов, используя только первый член разложения экспонент в правой части (1), его можно представить в форме  $\Gamma^* \sim \frac{\mu_A - \mu_B}{RT}$ , тогда величина потока  $I_{1A}^*$  компонента  $A$  через границу 1 определится выражением

$$I_{1A}^* = k_{1A} \frac{\mu_A - \mu_{1A}}{RT}, \quad (2)$$

где  $\mu_A, \mu_{1A}$  — ХП компонента  $A$  на границе 1, соответственно, в фазе  $A$  и в  $\alpha$ -фазе,  $k_{1A}$  — транспортная константа, характерная для пересечения границы 1 компонентом  $A$ , не зависящая от составов смежных фаз. Здесь и далее примем знаки потоков компонентов и скоростей конвективного движения фаз, направленных в сторону увеличения координаты  $x$  положительными.

Для потоков компонентов  $I_{2A}^*, I_{2B}^*$  через границу 2 первое слагаемое в правой части (1), характеризующее фазу  $\alpha$ , записываем, используя первый член разложения экспоненты, в том же приближении, что и (2), а второе, характеризующее расплав, — в общей форме выражения ХП через активности  $a_i$  компонента  $i$ :  $\mu_i - \mu_i^0 = RT \cdot \ln(a_i/a_i^0)$ , где  $a_i^0$  — активность в условиях равновесия смежных фаз. Введя транспортные константы компонентов для границы 2:  $k_A, k_B$  так же, как в (2), запишем:

$$\begin{aligned} I_{2A}^* &= k_A \left( \frac{\mu_{2A} - \mu_{2A}^0}{RT} + 1 - \frac{a_{A_p}}{a_{A_p}^0} \right), \\ I_{2B}^* &= k_B \left( \frac{\mu_{2B} - \mu_{2B}^0}{RT} + 1 - \frac{a_{B_p}}{a_{B_p}^0} \right), \end{aligned} \quad (3)$$

где  $\mu_{2A}, \mu_{2B}, \mu_{2A}^0, \mu_{2B}^0$  — ХП компонентов на границе

2, соответственно, в  $\alpha$ -фазе и в условиях ее равновесия с расплавом,  $a_{A_p}, a_{B_p}$  — активности компонентов в расплаве,  $a_{A_p}^0, a_{B_p}^0$  — эти же величины в условиях равновесия с  $\alpha$ -фазой.

Выражение для потока  $I_A$  в объеме  $\alpha$ -фазы в функции от градиента ХП  $\frac{d\mu_A}{dx}$  компонента  $A$  в ней, согласно [9], может быть представлено в термодинамической форме, которая при постоянстве коэффициента взаимной диффузии  $D_\alpha$  в узкой концентрационной области  $\alpha$ -фазы запишется в виде:

$$I_A = - \frac{c_\alpha}{\Omega_\alpha} \frac{\tilde{D}_\alpha}{RT} \frac{d\mu_A}{dx} \approx \frac{c_\alpha}{\Omega_\alpha} \frac{\tilde{D}_\alpha}{\delta} \frac{\mu_{1A} - \mu_{2A}}{RT}, \quad (4)$$

где  $\Omega_\alpha$  — мольный объем  $\alpha$ -фазы,  $c_\alpha$  — мольная доля компонента  $A$  в ней,  $\delta$  — толщина ее слоя.

Следует отметить, что подход Даркена к анализу взаимной диффузии может быть использован не только при выражении потока в форме уравнения Фика, но и в форме (4), поскольку градиенты ХП компонентов взаимно связаны:  $c_\alpha \cdot \text{grad}(\mu_A) = - (1 - c_\alpha) \cdot \text{grad}(\mu_B)$ . Таким образом, использование коэффициента взаимной диффузии по Даркено в (4) достаточно обосновано. Здесь и далее мы будем применять именно этот подход. Наряду с уравнениями связи потоков с соответствующими движущими силами ((2)—(4)) рассмотрим выражения баланса компонентов на межфазных границах. Эти выражения представим в системе координат соответствующей границы. Для границы 1 с учетом отсутствия через нее потока компонента  $B$  соответствующие выражения [10] могут быть записаны в следующей форме:

$$\begin{aligned} I_{1A}^* &= v_\alpha \frac{c_\alpha}{\Omega_\alpha} + I_A, \\ I_{1B}^* &= v_\alpha \frac{1 - c_\alpha}{\Omega_\alpha} + I_B = 0, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $v_\alpha$  — скорость конвективного движения  $\alpha$ -фазы относительно границы 1,  $I_B$  — диффузионный поток компонента  $B$  в слое. Взаимосвязь потоков  $I_A$  и  $I_B$  определяется природой образующейся фазы, здесь мы примем, что перенос в слое осуществляется согласно диффузионной модели Даркена, тогда  $I_A = -I_B$ . С учетом этого соотношения, исключая из (5)  $v_\alpha/\Omega_\alpha$ , получим

$$I_A = (1 - c_A) \cdot I_{1A}^*. \quad (6)$$

Аналогичные выражения для баланса компонентов на границе 2 включают соответствующие межфазные потоки компонентов через эту границу:

$$I_{2A}^* = v_p \frac{c_x}{\Omega_p} + I_{A_p}, \quad I_{2B}^* = v_p \frac{1 - c_x}{\Omega_p} + I_{B_p}, \quad (7)$$

где  $v_p$  — скорость конвективного движения расплава, прилегающего к границе 2, относительно этой

границы,  $c_x$ ,  $I_{A_p}$ ,  $I_{B_p}$  — соответственно, мольная доля компонента  $A$  в расплаве на границе 2 и диффузионные потоки компонентов в расплаве на этой же границе,  $\Omega_p$  — мольный объем расплава. Исключая из (7)  $v_p/\Omega_p$  и принимая для расплава по Даркену  $I_{A_p} = -I_{B_p}$ , получим:

$$I_{A_p} = (1 - c_x) I_{2A}^* - c_x I_{2B}^*. \quad (8)$$

Используя выражения (2)–(4), (6) и считая расплав регулярным раствором, получим уравнения связи потока  $I_{2A}^*$  со скоростью роста слоя  $\alpha$ -фазы.

Взаимосвязь потоков  $I_{2A}^*$ ,  $I_{2B}^*$  рассмотрим для случая, когда расплав — это разбавленный раствор, подчиняющийся законам Генри и Рауля, соответственно, в выражениях (3):

$$\frac{a_{A_p}}{a_{A_p}^0} = \frac{c_x}{c_0}; \quad \frac{a_{B_p}}{a_{B_p}^0} = 1 + \frac{c_0 - c_x}{1 - c_0}, \quad (III)$$

где  $c_x$  — мольная доля компонента  $A$  в расплаве,  $c_0$  — значение этой величины в расплаве, равновесном с  $\alpha$ -фазой. Разности ХП компонентов в (3) взаимно связаны. Для  $\alpha$ -фазы с узкой областью гомогенности эту связь, согласно уравнению Гиббса–Дюгема, можно представить в форме

$$c_x (\mu_{2A} - \mu_{2A}^0) = - (1 - c_x) (\mu_{2B} - \mu_{2B}^0).$$

Используя эту взаимосвязь для исключения разности ХП из (3), получим выражение для соотношения потоков  $I_{2A}^*$ ,  $I_{2B}^*$ :

$$\frac{I_{2A}^*}{k_A} + \frac{I_{2B}^*}{k_B} \cdot \frac{(1 - c_x)}{c_x} = (1 - \gamma) \cdot \left(1 - \frac{c_x}{c_0}\right),$$

$$\gamma \equiv \frac{c_0(1 - c_x)}{c_x(1 - c_0)}, \quad 1 > \gamma > 0 \quad (IV)$$

или, учитывая баланс слоя  $\alpha$ -фазы по компоненту  $B$ :

$$I_{2B}^* = -\delta' \cdot \frac{1 - c_x}{\Omega_\alpha}, \quad (V)$$

где  $\delta'$  — скорость роста этого слоя, (IV) представим в форме:

$$\frac{I_{2A}^*}{k_A} - \frac{\delta'}{k_B} \cdot \frac{(1 - c_x)^2}{c_x \cdot \Omega_\alpha} = (1 - \gamma) \cdot \left(1 - \frac{c_x}{c_0}\right). \quad (VI)$$

Суммируя разности ХП компонента  $A$  от  $\mu_A$  до  $\mu_A^0$  в уравнениях (2)–(4), получим:

$$g + 1 - \frac{c_x}{c_0} = \frac{I_{2A}^*}{k_A} + \frac{I_{1A}^*}{k_{1A}} + I_A \cdot \frac{\Omega_\alpha \cdot \delta}{c_x \cdot \bar{D}_\alpha}, \quad (VII)$$

где величина  $g \equiv (\mu_A - \mu_A^0)/RT$  определяется свободной энергией образования  $\alpha$ -фазы. С учетом (6) получим:

$$I_{1A}^* \left( \frac{1}{k_{1A}} + \delta\rho \right) + \frac{I_{2A}^*}{k_A} = g + 1 - \frac{c_x}{c_0}, \quad (VIII)$$

$$\rho \equiv \frac{\Omega_\alpha(1 - c_x)}{c_x \bar{D}_\alpha}.$$

Используя очевидное уравнение баланса слоя по компоненту  $A$

$$I_{1A}^* - I_{2A}^* = \delta' \cdot \frac{c_x}{\Omega_\alpha}, \quad (IX)$$

(VIII) можно представить в форме:

$$I_{2A}^* \left( \frac{1}{k_{1A}} + \frac{1}{k_A} + \delta\rho \right) + \delta' \cdot \frac{c_x}{\Omega_\alpha} \left( \frac{1}{k_{1A}} + \delta\rho \right) = g + 1 - \frac{c_x}{c_0}. \quad (X)$$

В выражениях (IV), (X) входит граничный состав расплава  $c_x$ , который в существующем описании рассматриваемой задачи принимается не зависящим от величины  $\delta$ , и, соответственно, от времени. Согласно нашим представлениям, величину  $c_x$  можно считать постоянной в двух предельных случаях: при  $\delta \rightarrow \infty$  и при предельно высоких скоростях конвекции расплава, когда реализуется режим граничной кинетики межфазного транспорта, и величина  $c_x$  равна мольной доле компонента  $A$  в объеме расплава (в принятой постановке задачи величина постоянная). В реальных условиях взаимодействия эти предельные случаи могут не реализовываться, поэтому будем полагать величину  $c_x$  неизвестной переменной.

В общем случае временная зависимость толщины слоя определяется решением системы четырех уравнений, в которую входят (IV), (X), (8) и пока не рассмотренное уравнение связи диффузионного потока в жидкости  $I_{A_p}$  с гидродинамическими условиями. Наиболее общая форма последнего уравнения приведена в [12] и здесь не рассматривается, поскольку для анализа особенностей роста слоя представляет интерес аналитическое решение упомянутой системы уравнений, которое возможно, когда растворимость компонента  $A$  в расплаве невелика, т. е.  $c_x \gg c_0$ ,  $c_x$  и, как следствие,  $1 \gg \gamma$ . В этом случае величина потока  $I_{A_p}$  определяется [12, 13] выражением  $I_{A_p} = \lambda(c_x - c_p)$ . Здесь  $c_p$  — мольная доля компонента  $A$  в объеме расплава,  $\lambda$  — параметр, зависящий от гидродинамических условий и свойств жидкости, для удобства представления часто выражается в форме  $\lambda \equiv \bar{D}_p/\Omega_p \cdot \Delta$ , где  $\bar{D}_p$  — коэффициент взаимной диффузии компонентов расплава,  $\Delta$  — толщина (см. рисунок) условного диффузионного пограничного слоя [12]. В этом же приближении при малой величине  $c_x$  вместо (8) имеем  $I_{A_p} = I_{2A}^*$ , что следует из совместного анализа (8) и уравнений баланса (IV), (IX). Таким образом, примем:

$$I_{2A}^* = \lambda(c_x - c_p), \quad \lambda \equiv \bar{D}_p/\Omega_p \cdot \Delta \quad (XI)$$

и анализируем замкнутую систему трех уравнений (IV), (X) и (XI).

Из этих уравнений исключаем  $c_x$  и  $I_{2A}^*$ , полу-

ченное дифференциальное уравнение, определяющее приращение толщины  $\delta'$  слоя  $\alpha$ -фазы, представим в форме

$$\delta' = V \cdot \frac{P - \delta}{R + \delta}, \quad (10)$$

где 
$$V \equiv \frac{\Omega_\alpha}{c_\alpha} \left(1 - \frac{c_p}{c_0}\right) \cdot \left(\frac{1}{k_A} + \frac{1}{k'_B} + \frac{1}{\lambda c_0}\right)^{-1},$$

$$P \equiv \frac{\tilde{D}_\alpha c_\alpha}{\Omega_\alpha (1 - c_\alpha)} \cdot \left[\left(\frac{1}{c_0 \lambda} + \frac{1}{k_A}\right) \cdot \frac{g c_0}{c_0 - c_p} - \frac{1}{k_{1A}}\right],$$

$$R \equiv \frac{\tilde{D}_\alpha c_\alpha}{\Omega_\alpha (1 - c_\alpha)} \cdot \left[\left(\frac{k_A c_0 \lambda}{k_A + c_0 \lambda}\right)^{-1} + \frac{1}{k_{1A}}\right].$$

Поскольку здесь и во все последующие выражения величина  $k_B$  входит в определенном сочетании с  $c_\alpha$  для сокращения записи принято:  $k'_B = k_B \cdot \left(\frac{c_\alpha}{1 - c_\alpha}\right)^2$ . В некотором интервале соотношений параметров системы  $P < 0$  и слой  $\alpha$ -фазы на границе фаза А/расплав не возникает, этот случай [5, 13] требует отдельного анализа и здесь не обсуждается. При  $P > 0$  толщина слоя с увеличением времени  $t$  асимптотически приближается к величине  $P$ , при этом величина  $\delta'$  может быть больше или меньше нуля в зависимости от соотношения величин  $P$  и  $\delta$ . При  $c_p \rightarrow c_0$   $V \rightarrow 0$ ,  $P \rightarrow \infty$  и (10) можно представить в форме:  $\delta' = \frac{VP}{R + \delta}$ . Если пренебрегать

временем формирования диффузионного слоя в жидкой фазе и решать (10) при начальных условиях  $\delta = 0$ ,  $t = 0$ , получим выражение  $V \cdot t = -\delta - (P + R) \ln \left(1 - \frac{\delta}{P}\right)$ . При  $c_p = c_0$  его можно представить в форме параболы  $\frac{\delta}{R} + \frac{1}{2} \left(\frac{\delta}{R}\right)^2 = \frac{VP}{R^2} \cdot t$  с двумя параметрами: характеристической толщиной  $R$  и временем  $\frac{R^2}{VP}$ .

Различие наших и полученных ранее [1—5] выражений при описанной здесь постановке задачи удобнее отметить в дифференциальной форме (10). В известных нам работах приращение толщины слоя  $\delta'$  представлялось как сумма скоростей роста и растворения слоя, при этом постулировалось, что скорость растворения слоя не зависит от его толщины. В принятом нами подходе необходимости в таком представлении  $\delta'$  нет, однако можно представить правую часть (10) в виде суммы положительного (скорость роста) и отрицательного (скорость растворения) слагаемых, тогда оказывается, что скорость растворения слоя зависит от его толщины. Существенное отличие нашего решения задачи заключается также в том, что граничная концентрация расплава  $c_x$  меняется с изменением толщины слоя  $\alpha$ -фазы. Рассмотрим связь  $c_x$  с толщиной слоя и величиной  $\lambda$ .

Из (1П6), (2П4) и (9) исключаем  $\delta'$  и  $I_{2A}^*$ , зависимость величины  $c_x$  от толщины слоя представим в форме:

$$\frac{c_0 - c_x}{c_0 - c_p} = \left\{1 - \left[1 + \lambda c_0 \left(\frac{1}{k_A} + \frac{1}{k'_B}\right)\right]^{-1}\right\} \cdot \frac{A + \delta}{B + \delta}, \quad (11)$$

где

$$A \equiv \frac{c_\alpha \cdot \tilde{D}_\alpha}{\Omega_\alpha (1 - c_\alpha)} \cdot \left\{\frac{1}{k_{1A}} + \frac{1}{k_A + k'_B} \cdot \left[1 - \frac{g k_A}{\lambda (c_0 - c_p)}\right]\right\},$$

$$B \equiv \frac{c_\alpha \tilde{D}_\alpha}{\Omega_\alpha (1 - c_\alpha)} \cdot \left[\frac{1}{k_{1A}} + \left(\frac{k_A \lambda c_0}{k_A + \lambda c_0} + k'_B\right)^{-1}\right].$$

Примем, что  $c_p \leq c_0$ , и отметим, что при малых величинах  $\delta$  знак разности  $c_0 - c_x$  определяется знаком величины  $A$ , которая всегда отрицательна, если состав расплава  $c_p$  близок к равновесному значению. При увеличении толщины  $\delta$  слоя разность  $c_0 - c_x$  стремится к положительной величине вне зависимости от знака величины  $A$ . Увеличение скорости вынужденной конвекции расплава (увеличение  $\lambda$ ) и рост толщины слоя приводят, как и следовало ожидать, к сближению величин  $c_x$  и  $c_p$ . Следует также отметить, что выражение (11) может быть использовано для анализа связи величины  $c_x$  с параметрами системы вне зависимости от того, происходит ли в рассматриваемом процессе увеличение толщины слоя ( $\delta < P$ ), или его уменьшение ( $\delta > P$ ). Существующее в настоящее время описание граничной концентрации  $c_x$  в рассматриваемой задаче не учитывает последний множитель в правой части (11), т. е. в нашей интерпретации пригодно только при  $\delta \rightarrow \infty$ , если константой в уравнении Нернста принять величину  $\left(\frac{1}{k_A} + \frac{1}{k'_B}\right)$ .

С практической точки зрения представляет интерес описание взаимодействия с участием насыщенного расплава ( $c_p = c_0$ ). Выражение (11) для этого случая можно представить в форме

$$\left(1 - \frac{c_x}{c_0}\right)_{c_p \rightarrow c_0} = - \frac{c_\alpha \tilde{D}_\alpha g}{(1 - c_\alpha) \Omega_\alpha \lambda c_0} \cdot \left[1 + k'_B \left(\frac{1}{\lambda c_0} + \frac{1}{k_A}\right)\right]^{-1} \cdot \frac{1}{B + \delta}.$$

Вблизи границы с  $\alpha$ -фазой, согласно этому выражению, расплав всегда пересыщен ( $c_x > c_0$ ), при увеличении толщины слоя это пересыщение уменьшается, однако только в пределе  $c_x = c_0$ . Поскольку в рассматриваемом случае  $c_x > c_p$  одновременно с ростом слоя осуществляется транспорт компонента А в расплав. Растворение в насыщенном расплаве дополнительного количества компонента А может приводить к выделению  $\alpha$ -фазы в его объеме. Процесс можно рассматривать как образование слоя первичной  $\alpha$ -фазы, растворение его на границе с

расплавом и вторичное выделение  $\alpha$ -фазы в объеме расплава. Представляет интерес оценить соотношение объемов слоя и вторично образовавшейся  $\alpha$ -фазы.

Примем, что в насыщенном расплаве все приращение содержания компонента  $A$  за счет потока  $I_{2A}^*$  идет на образование вторичной  $\alpha$ -фазы, для упрощения выражений будем считать, что площадь границы раздела вторичной  $\alpha$ -фазы с расплавом достаточно велика, чтобы можно было пренебречь неравновесностью составов при росте  $\alpha$ -фазы на этой границе. Тогда поток  $I_{2A}^*$  связан со скоростью  $\varphi'$  увеличения объема вторичной  $\alpha$ -фазы очевидным соотношением  $I_{2A} = \frac{c_\alpha}{\Omega_\alpha} \cdot \varphi'$ , при этом величина  $\varphi'$  принимается в расчете на единицу площади поверхности слоя первичной  $\alpha$ -фазы и, соответственно, выражается в единицах длины. Из (9) и (III6) исключаем  $c_x$  и при  $\gamma \gg 1$  с учетом приведенного соотношения между  $I_{2A}^*$  и  $\varphi'$  получим

$$\frac{\delta'}{\varphi'} = k'_B \cdot \left( \frac{1}{k_A} + \frac{1}{c_0 \lambda} \right). \quad (13)$$

Отметим, что отношение скоростей образования первичной и вторичной  $\alpha$ -фазы не зависит от толщины слоя. Увеличение скорости вынужденной конвекции расплава приводит к увеличению относительной скорости роста вторичной  $\alpha$ -фазы так, что в пределе  $\frac{\delta'}{\varphi'} \rightarrow \frac{k'_B}{k_A}$ . Описанный эффект вторичного выделения фазы не противоречит известным сведениям о реакционной диффузии с участием насыщенных расплавов [14], однако обычно объяснялся процессами, не связанными с реакционной диффузией. Считалось, что эта фаза выделяется из расплава в процессе его охлаждения и кристаллизации, что она образуется в расплаве за счет неконтролируемых температурных градиентов, отрывается от растущего слоя и уносится в расплав [15, 16].

Анализ зависимости (13) при предельно малой скорости конвекции расплава лишен смысла, поскольку в этом случае нельзя считать распределение концентрации компонента  $A$  в расплаве стационарным. Однако эффект вторичного выделения фазы может наблюдаться и в этом случае. Так, выделения фазы (WAl<sub>5</sub>) специфической морфологии в объеме расплава при реакционной диффузии (система W—Al) отмечено в условиях отсутствия вынужденной конвекции (эксперименты на спутниках) [17]. Вынужденной конвекцией расплава можно также пренебречь в дисперсных системах, где жидкая фаза находится между твердыми составляющими в виде относительно тонких прослоек.

Характерным примером такой системы является формирующаяся заготовка при производстве изделий из "самосвязанного" карбида кремния. Она состоит из частиц фаз на основе углерода и карбида кремния с прослойками жидкого кремния между ними. Г. Г. Гнесин [18] установил, что SiC, образующийся при реакции жидкого кремния с углеродом выделяется в виде слоев на исходных частицах SiC, что соответствует изложенным здесь представлениям о вторичном образовании фаз при реакционной диффузии.

Таким образом, принятый в настоящей работе подход при описании межфазного транспорта компонентов в некоторых случаях формально сводится к традиционно используемому [19]. Отметим также, что движущей силой перекристаллизации выделяющейся фазы через расплав является разность ХП компонентов в первичной и вторичной фазах, так что этот процесс сопровождается уменьшением свободной энергии системы. Исследования, специально посвященные вторичному образованию фаз, нам не известны, однако, поскольку эффект может быть использован в технологии композиционных материалов, представляет интерес разработка методик экспериментального определения его характеристик.

**РЕЗЮМЕ.** З використанням термодинамічного підходу до опису міжфазного транспорту компонентів у бінарній системі проаналізовано зростання шару проміжної фази у дифузійній системі, що складається з фази чистого компоненту та двохкомпонентної рідини. Описано кінетику росту шару проміжної фази як у загальному випадку, так і в системі за участю насиченої рідини. Показано, що склад рідини на межі розділу з шаром залежить від товщини останнього. З'ясовано умови утворення у розглянутій системі пересиченої рідини. Розроблений підхід дозволяє описати одночасне утворення проміжної фази як у вигляді шару, так і у вигляді виділень в об'ємі рідини.

**SUMMARY.** The intermediate phase layer growth in the binary diffusion system consisting of the phase pure component and the binary liquid was analyzed adopting thermodynamic approach to the description of the interphase transportation of components. The description of the layer growth rate in such a system was developed including the system which incorporates saturated liquid. The conditions of the supersaturating of the liquid at the problem in question was ascertained as well. The developed approach make description of the simultaneous growth of the intermediate phase as a layer and as a precipitation in the bulk of the liquid possible.

1. Масляев С. А., Пименов В. И. // Физ. ХОМ. -1985. -№ 6. -С. 102—107.
2. Еременко В. Н., Натанзон Я. В., Дыбков В. И. // Физ-хим. мех. матер. -1984. -№ 6. -С. 3—9.
3. Yeremenko V. N., Natanzon Ya. V., Dybkov V. I. // J. Mater. Sci. -1981. -16. -P. 1748—1756.
4. Дыбков В. И. // Журн. физ. химии. -1979. -53, № 11. -С. 2868—2871.
5. Дыбков В. И. Кинетика твердофазных химических реакций. -Киев: Наук. думка, 1992.
6. Nernst W. // Z. Phys. Chem. -1904. -47. -P. 52.
7. Guy A. G. // Acta. metal. -1964. -12. -P. 1389—1398.
8. Пинес Б. Я. Очерки по металлофизике. Изд-во Харьков. ун-та, 1961.

9. Чеботин В. Н. Физическая химия твердого тела. -М: Химия, 1982.
10. Иванов М. А., Чураков М. М., Глушенко В. И. // ФММ. -1997. -84, № 6. -С. 5—18.
11. Eifert J. R., Chatfield D.A., Powell G.W., Spretnak J. W. // Trans. TMS-AIME. -1968. -242, № 1. -Р. 66—71.
12. Сполдинг Д. Б. Конвективный массоперенос. -М: Энергия, 1965.
13. Левич В. Г. Физико-химическая гидродинамика. -М: Физматгиз, 1959.
14. Масляев С. А., Пименов В. Н., Сасинская И. П., Гуров К. П. // Металлофизика. -1984. -6, № 2, -С. 28—32.
15. Бугаков В. З. Диффузия в металлах и сплавах. -М: Гос. изд. н-т. лит., 1949.
16. Пименов В. Н. // Физ. ХОМ. -1978. -№ 4. -С. 58—63.
17. Кубасов В. Н., Иванов Л. И., Пименов В. Н., Демина Е. В. // Там же. -1977. -№ 5. -С. 129—134.
18. Иванов Л. И., Кубасов В. Н., Пименов В. Н. и др. // Там же. -1977. -№ 5. -С. 123—128.
19. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. -М: Металлургия, 1977.
20. Philbert J. // Mater. Sci. Forum. -1994. -155—156. -Р. 15—30.

Институт проблем материаловедения им. И. М. Францевича НАН Украины, Киев

Поступила -23.06.98

УДК 541.127:542.943:547.646

Э. В. Потапенко, Г. А. Галстян

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ 3-НИТРОТОЛУОЛА ОЗОНОКИСЛОРОДНОЙ СМЕСЬЮ В УКСУСНОМ АНГИДРИДЕ

Изучено жидкофазное озонирование 3-нитротолуола в уксусном ангидриде. Показано, что при окислении 3-нитротолуола основными продуктами реакции являются пероксидные соединения (68,5 %), содержание продуктов окисления боковой цепи не превышает 30,8 %. Выявлен цепной механизм разложения озона. Оценена константа скорости взаимодействия пероксидного радикала с озоном.

Окисление метилбензолов озоном по боковой цепи в уксусной кислоте протекает с образованием ароматической карбоновой кислоты [1]. Остановить окисление на стадии образования спиртов и альдегидов в этих условиях не удастся. Тем не менее известно, что при озонировании метилбензолов в уксусном ангидриде в присутствии каталитических добавок серной кислоты окисление метильной группы можно остановить на стадии образования спиртов и альдегидов в виде соответствующих бензил-ацетатов и бензилидендиацетатов [1]. Однако кинетика и механизм этого процесса в литературе практически не описаны.

Цель данной работы — исследование кинетики и продуктов окисления 3-нитротолуола озонкислородной смесью в уксусном ангидриде.

Кинетика окисления 3-нитротолуола в уксусном ангидриде исследовали в реакторе типа "каталитическая утка". Смешение газовой и жидкой фаз в реакторе достигали за счет его встряхивания со скоростью  $8 \text{ с}^{-1}$ , позволяющей работать в кинетической области. Кинетику реакции изучали, измеряя спектрофотометрически начальные скорости расщепления озона на выходе из реактора в газовой фазе [2]. Соединения, образующиеся в результате окисления метильной группы, анализировали методом газо-жидкостной хроматографии [1], пероксиды — иодометрически.

При озонировании 3-нитротолуола в уксусном ангидриде при  $20^\circ \text{C}$  преимущественно образуются

устойчивые к озону пероксидные соединения (65,7 %), являющиеся продуктами озонолитической деструкции ароматического кольца. В меньших количествах образуются продукты окисления по боковой цепи, состав которых меняется в зависимости от условий проведения реакции:

— в отсутствие серной кислоты метильная группа в основном превращается в 3-нитробензойную кислоту (25,2 %), суммарный выход 3-нитробензилацетата и 3-нитробензилидендиацетата не превышает 5,6 %;

— в присутствии каталитических добавок  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в системе накапливаются 3-нитробензилацетат (9,3 %) и 3-нитробензилидендиацетат (22,82 %), а 3-нитробензойная кислота в продуктах реакции не обнаружена.

Выделенные после отгонки растворителя под вакуумом (5 мм рт. ст.) пероксиды представляют собой маслянистую вязкую жидкость светло-желтого цвета, хорошо растворимую в уксусной кислоте, уксусном ангидриде, но плохо растворимую в четыреххлористом углероде. Перечисленные выше факты, а также стехиометрический коэффициент реакции ( $\Delta[\text{O}_3]/\Delta[\text{ArCH}_3] = 2,3$ ), позволяют предположить, что образующиеся пероксиды представляют собой олигомеры линейного строения [3].

В пользу существования олигомеров линейного строения свидетельствует и характер их взаимодействия с иодистым калием, протекающий в две стадии: в течение первой, быстрой, выделяется