

О КИНЕТИКЕ ВЗАИМНОЙ ДИФФУЗИИ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

В. Я. ЗЛЕНКО, М. В. КОСТЮКЕВИЧ

Два разнородных кристалла A и B , приведенные в контакт, представляют собой неравновесную систему [1]. Переход от неравновесного состояния к равновесному осуществляется обычно через образование однофазных слоев, представляющих собой твердые растворы системы $A-B$.

Если система $A-B$ имеет диаграмму плавкости типа двойной сигары с минимумом (рис. 1), то переход от неравновесного состояния к равновесному при температуре T осуществляется

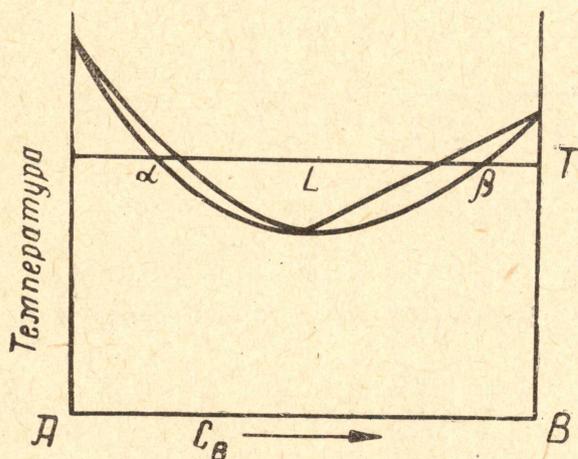


Рис. 1. Диаграмма плавкости системы $A-B$.

через образование трех однофазных слоев α , L , β , из которых один L -слой — жидкий.

Скорость установления равновесия в системе $A-B$ при температуре T определяется скоростью образования α , L и β фаз в совокупности. Скорость образования α и β фаз определяется скоростью взаимной диффузии компонентов A и B в твердой фазе. Скорость образования жидкой L -фазы определяется скоростью взаимной диффузии компонентов A и B в жидкой фазе.

При температуре T скорость взаимной диффузии щелочно-галогидных солей в твердой α и β фазе значительно меньше скорости взаимной диффузии щелочно-галогидных солей в жидкой L -фазе. В этом случае скорость взаимной диффузии щелочно-галогидных солей при наличии жидкой фазы должна определяться скоростью образования твердых растворов в α - и β -фазах, а энергия активации взаимной диффузии щелочно-галогидных солей при наличии жидкой фазы должна быть равна энергии активации процесса образования твердых растворов α - и β -фазы.

При изменении температуры T (рис. 1) состав насыщенных твердых растворов в α - и β -фазе изменяется, вследствие чего скорость взаимной диффузии при наличии жидкой фазы в системе $A-B$ должна быть функцией состава.

Нами было проведено исследование взаимной диффузии в системе $\text{NaCl}-\text{KCl}$ при наличии жидкой фазы по методике [4], известной в отечественной литературе под названием контактного плавления. Взаимная диффузия без наличия жидкой фазы в этой же системе исследовалась нами по методике Матано [8].

Результаты исследования скорости образования жидкой фазы v в контакте кристаллов NaCl и KCl представлены в виде зависимости $\lg v$ от $10^3/T$ на рис. 2. Тангенс угла наклона кривой зависи-

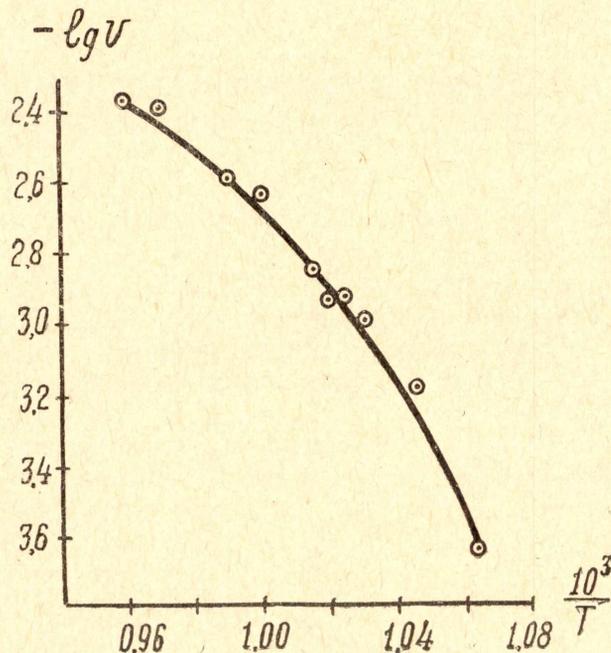


Рис. 2. Зависимость скорости плавления NaCl в контакте с KCl от температуры.

мости $\lg v$ от $10^3/T$ связан с энергией активации процесса $Q_{\text{ж}}$ соотношением

$$\operatorname{tg} \gamma = \frac{\Delta \lg v}{\Delta \left(\frac{10^3}{T} \right)} = - \frac{Q_{\text{ж}}}{2,3 \cdot R \cdot 10^3}, \quad (1)$$

где R — универсальная газовая постоянная.

Используя соотношение (1), мы подсчитали значения энергии активации процесса плавления кристалла NaCl в контакте с кристаллом KCl при температурах $680-750^\circ\text{C}$. А из диаграммы плавкости системы $\text{NaCl}-\text{KCl}$ [9] по температуре опыта T мы нашли состав насыщенных твердых растворов s , образующихся на границе кристалла NaCl с контактной жидкостью. Результаты определения состава s и энергии активации плавления кристалла NaCl в контакте с KCl приведены в табл. 1. В этой же таблице приведены найденные нами экспериментально значения энергии активации взаимной диффузии NaCl и KCl без наличия жидкой фазы — Q_0 .

Таблица

Энергия активации плавления кристалла NaCl в контакте с KCl и энергия активации взаимной диффузии Q_0 в системе NaCl—KCl

$t^\circ \text{C}$	c мол % KCl в NaCl	$Q_{\text{ж}}$ ккал/моль	Q_0 ккал/моль
750	13	26 ± 1	28 ± 7
740	16	26 ± 1	40 ± 7
735	18	42 ± 2	50 ± 10
725	21	42 ± 2	70 ± 15
712	26	43 ± 2	88 ± 15
705	29	48 ± 3	98 ± 20
700	30	49 ± 3	100 ± 20
697	31	66 ± 3	100 ± 20
680	40	69 ± 3	112 ± 20

Выше было показано, что энергия активации взаимной диффузии при наличии жидкой фазы должна быть равна энергии активации взаимной диффузии без наличия жидкой фазы, т. е. $Q_{\text{ж}} = Q_0$.

Из табл. 1 видно, что $Q_{\text{ж}} \neq Q_0$. Это различие можно объяснить различными условиями эксперимента. Значения Q_0 характеризуют скорость образования твердых растворов системы NaCl—KCl в объеме кристалла NaCl. Значения же $Q_{\text{ж}}$, вычисленные из скорости образования жидкой фазы, определяются скоростью образования твердых растворов в тонком слое. Если толщина этого слоя порядка толщины межзеренной границы [10], то энергия активации процесса образования жидкой фазы $Q_{\text{ж}}$ должна быть равна энергии активации граничной диффузии $Q_{\text{г}}$, которая может быть выражена по [11] как $Q_{\text{г}} = 2/3 Q_0$, следовательно,

$$Q_{\text{ж}} \simeq Q_{\text{г}} \simeq 2/3 Q_0, \\ Q_{\text{ж}} = 2/3 Q_0. \quad (2)$$

На рис. 3 представлены зависимости энергии активации диффузионных процессов в системе NaCl—KCl, построенные на основании экспериментальных данных, приведенных в табл. 1. Кривая Q_0 показывает зависимость энергии активации объемной диффузии от концентрации c , а кривая $Q_{\text{ж}}$ —зависимость энергии активации процесса образования

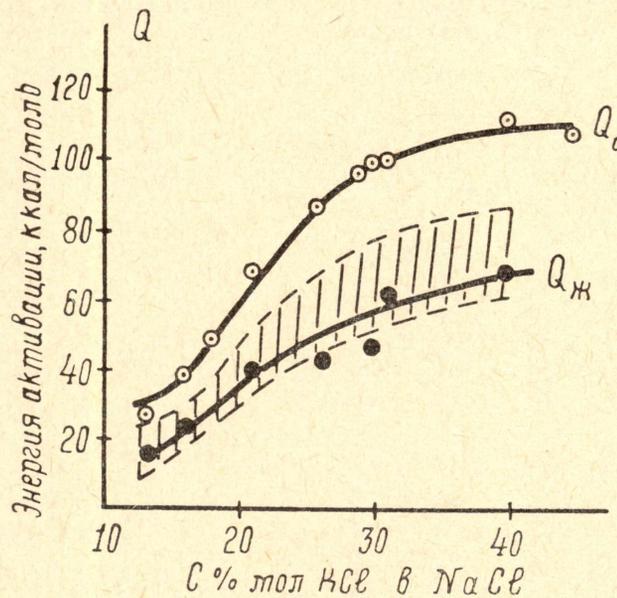


Рис. 3. Зависимость энергии активации процессов в системе NaCl—KCl. Q_0 —объемная гетеродиффузия без наличия жидкой фазы, $Q_{\text{ж}}$ —объемная гетеродиффузия с наличием жидкой фазы.

жидкой фазы от концентрации c в системе $\text{NaCl} - \text{KCl}$. Заштрихованная область представляет собой зависимость энергии активации граничной диффузии от концентрации этой же системы (построена на основании соотношения (2) с учетом разброса экспериментальных значений Q_0).

Кривые на рис. 3 показывают, что характер зависимости энергии активации процесса образования жидкой фазы от концентрации c и зависимости энергии активации взаимной диффузии от концентрации c одинаков.

Кривые зависимости $Q_{\text{ж}}(c)$ и $2/3 Q_0(c)$ в пределах ошибки опыта совпадают.

Таким образом, энергия активации взаимной диффузии при наличии жидкой фазы в системе $\text{NaCl} - \text{KCl}$ может быть определена как $2/3$ от энергии активации взаимной диффузии в объеме кристалла. Взаимная диффузия щелочно-галогидных солей при наличии жидкой фазы осуществляется посредством образования твердых растворов на границе жидкости и кристалла в тонком слое.

ЛИТЕРАТУРА

1. Райнз. Диаграммы фазового равновесия в металлургии, М., ГИТИ, 1960.
 2. Д. Д. Саратовкин, П. А. Савинцев. ДАН СССР, 1941, **33**, № 4.
 3. Д. Д. Саратовкин, П. А. Савинцев. ДАН СССР, 1951, **80**, № 4.
 4. П. А. Савинцев, А. В. Вяткина. Изв. вузов, Черная металлургия, № 11, 1959.
 5. П. А. Савинцев, А. В. Вяткина. Изв. вузов, Физика, № 4, 120, 1958.
 6. А. В. Вяткина. Изв. вузов, Физика, № 3, 56, 1961.
 7. П. А. Савинцев, В. Е. Аверичева, М. В. Костюкевич. Изв. вузов, Физика, № 4, 107, 1960.
 8. Н. С. Курнаков. Собрание избранных работ, 1, ОНТИ, 1938.
 9. Я. Е. Гегузин, Г. Н. Ковалев, А. М. Ратнер. ФММ, 1960. **10**, № 1.
 10. М. А. Кришталл. ФММ, **7**, № 4, 565, 1959.
-