

ФЛУКТУАЦИОННАЯ ТЕОРИЯ ПРИМЕСНОЙ МИКРОНЕОДНОРОДНОСТИ ЖИДКОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТЕПЛОНОСИТЕЛЕЙ

А.Л. Шимкевич

ГНЦ РФ-Физико-энергетический институт им. А.И. Лейпунского, г. Обнинск

Показано, что структура многокомпонентных систем демонстрирует явные признаки развитой микронеоднородности (2-10 нм) в надликвидусной области диаграммы состояния. Динамические свойства таких расплавов указывают на устойчивость трансляционной компоненты в атомной динамике растворителя и преимущественно колебательный тип движения примесных атомов.

Кроме фундаментальных аспектов, полученные результаты имеют прикладное значение. Они уточняют представления о форме существования примесей в жидкометаллических теплоносителях, определяют характер массопереноса при кристаллизации избыточных фаз, обосновывают примесную микронеоднородность жидкометаллических теплоносителей.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в теории фазовых переходов предложены методы [1-4], позволяющие существенно продвинуться в решении структурных задач жидких растворов. Они основаны на использовании потенциала Ландау [5]. Хотя реализация этих схем сопряжена с возникновением противоречий [6], накопленные в настоящее время многочисленные сведения о физических свойствах различных расплавов являются гарантом такого подхода к решению структурных задач и базой для удачной параметризации потенциала Ландау.

Обычно этот потенциал представляют в виде функционала обобщенных переменных системы [3]. Для жидкого состояния в качестве таковых выбирают параметры локального порядка, выражающие органическую связь между микро- и макроскопическими формами реализации системы [2]. Наиболее эффективным методом описания структурных переходов в ней является вариационное исчисление функционала параметров порядка [4, 7].

Различают топологический и композиционный (или химический) порядок. Под первым понимают упорядочение атомов безотносительно к сорту частиц. Второму характеризуется пространственной корреляцией разноименных атомов [8] и является предметом детального изучения при исследовании расплавов в состояниях микрорасслоения или кластеризации [9, 10].

Как показывает анализ свойств различных физических систем [11], параметризация потенциала Ландау не может быть произвольной. Слабая зависимость структуры жид-

кости от температуры при фиксированной плотности металлических и ионных расплавов, жидких полупроводников и диэлектриков, имеющих разные силы притяжения [12], указывает на определяющую роль потенциала отталкивания в формировании жидкого состояния. Этот вывод подтверждается механическими моделями Бернала [13], результатами молекулярно-динамических исследований [14] и теорией Борна [15]. Согласно последней, плавление вещества происходит, когда его плотность уменьшается до некоторого критического значения. Поэтому, для описания микронеоднородных расплавов потенциал Ландау должен зависеть не только от композиционного параметра порядка (ПП), но и от взаимодействующего с ним флуктуационного поля плотности жидкости. Так, в работе [16] показано, что включение второй обобщенной переменной в потенциал Ландау приводит к решениям, выражающим термодинамически устойчивое состояние бинарной системы с элементами икосаэдрического упорядочения атомов. Однопараметрическая модель такого решения не дает [17].

Таким образом, актуальной задачей становится исследование двухпараметрической модели функционала слабовзаимодействующих флуктуаций плотности и компонентного состава бинарной системы.

КОРРЕЛЯЦИЯ ФЛУКТУАЦИЙ ПЛОТНОСТИ И КОМПОНЕНТНОГО СОСТАВА БИНАРНОЙ СИСТЕМЫ

Для системы $A_{1-x}B_x$, в которой средняя концентрация примесного компонента B $x = n_2 / (n_1 + n_2)$, а n_i - плотность числа частиц i -го сорта ($i = 1, 2$), потенциал Ландау F может быть представлен в виде [3]:

$$F = \int_V d^3r f(\Delta_i, \nabla \Delta_i, n, x) + F_0(n, x), \quad (1)$$

где f - плотность свободной энергии Гельмгольца; $\Delta_i = n_i - \bar{n}_i$ - флуктуации плотности числа частиц i -го сорта; ∇ - градиент; $n = \overline{n_1 + n_2}$ - средняя плотность числа частиц в системе; $F_0 = F(\Delta_i = 0)$; V - объем системы.

Рассматривается надликвидусная область фазовой диаграммы двойной системы при $x \ll 1$. В таком случае при разложении $f(\Delta_i)$ в ряд Тейлора по параметрам Δ_i достаточно ограничиться членами третьего порядка малости по Δ_i : Δ_1^3 , $\Delta_1^2 \Delta_2$ и $\Delta_1 \Delta_2^2$, дающими к F_0 поправки второго и третьего приближений теории возмущений. Членом Δ_1^4 можно пренебречь, т.к. выше линии ликвидуса коэффициенты при Δ_i^2 в разложении $f(\Delta_i)$ строго больше нуля. Таким образом, не ограничивая общности задачи, имеем [18]:

$$f = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \mu_1}{\partial n_1} \Delta_1^2 + 2 \frac{\partial \mu_1}{\partial n_2} \Delta_1 \Delta_2 + \frac{\partial \mu_2}{\partial n_2} \Delta_2^2 \right) + \frac{1}{6} \left(\frac{\partial^2 \mu_1}{\partial n_1^2} \Delta_1^3 + 3 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial n_1 \partial n_2} \Delta_1^2 \Delta_2 + 3 \frac{\partial^2 \mu_1}{\partial n_2^2} \Delta_1 \Delta_2^2 \right) + \frac{K_{11}}{2n} (\nabla \Delta_1)^2 + \frac{K_{12}}{n} (\nabla \Delta_1 \cdot \nabla \Delta_2) + \frac{K_{22}}{2n} (\nabla \Delta_2)^2, \quad (2)$$

где $\mu_i(T, n, x) \equiv \left(\frac{\partial f}{\partial n_i} \right)_{T, V}$ - химический потенциал i -го компонента; T - температура Кель-

вина в энергетических единицах; $K_{ik} = 2J_{ik}(r_0) r_0^2 z$; $J_{ik}(r_0)$ - потенциал взаимодействия ближайших соседей сорта i и k ; z - среднее координационное число.

При $x \ll 1$ и короткодействующем парном потенциале $J(r)$ однородное состояние бинарного расплава описывается моделью идеального раствора. Тогда, выражая парциальные химические потенциалы μ_i через x в виде [19]:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_{10}(T, n) + T \ln(1-x) \\ \mu_2 &= \mu_{20}(T, n) + T \ln x \end{aligned} \right| \quad (3)$$

и диагонализирова квадратичные формы в (2):

$$\left. \begin{aligned} \Delta_1 &= n(a_{11}\phi + a_{12}\chi) \\ \Delta_2 &= n(a_{21}\phi + a_{22}\chi) \end{aligned} \right| \quad (4)$$

приводим (1) с точностью до x^2 к виду:

$$\Delta F(\varphi, \chi) = nK_{11} \sqrt{\frac{K_{11}}{\beta T}} \int_{V(\beta T/K_{11})^{3/2}} d^3 \rho \left[\frac{a_0^2}{2} \varphi^2 + \frac{b_0^2}{2} \left(\frac{\rho}{V} \varphi \right)^2 - \frac{a_0^3}{6} \varphi^3 + \right. \\ \left. + x \left(\frac{c}{2} \chi^2 + \frac{(\alpha_2 - \alpha_1^2)}{2} x \left(\frac{\rho}{V} \chi \right)^2 + \frac{\lambda}{2} \varphi^2 \chi - \frac{(\alpha_1 - 1)^2 x}{2} \varphi \chi^2 \right) \right], \quad (5)$$

где $\alpha_1 \equiv K_{12}/K_{11} \sim \alpha_2 \equiv K_{22}/K_{11} \sim 1$; $\gamma \equiv 1 + (\alpha_1 - 1)\beta \geq 0$, $\alpha_0 = 1 + \gamma x$, $\beta_0 = 1 + \alpha_1 \gamma x$,

$$c = (1 + (\alpha_1 - 1)^2 \beta x) / \beta, \lambda = \alpha_1 - 1 + (\alpha_2 - 1) \gamma x \text{ и } \rho = \rho \sqrt{\beta T / K_{11}}.$$

По определению (4) для $\alpha_i \approx 1$ и $x \ll 1$ имеем $\varphi \approx (\Delta_1 + \Delta_2)/n$, $\chi \approx (\Delta_2/x - \Delta_1)/n$, т.е. ПП φ является приведенной флуктуацией плотности бинарного расплава, а χ выражает распад первоначально однородной системы на разные по составу микрообласти. Такое явление называется ликвацией [20, 21], т.е. параметр χ носит ликвационный характер, он описывает флуктуационное поле композиционного упорядочения, а φ имеет смысл поля флуктуаций топологического параметра порядка.

Каждое из этих полей можно представить в виде совокупности осцилляций, введенных набором статистически усредненных коллективных мод – фурье-образов (пропагаторов) корреляционных функций топологического и композиционного параметров порядка $\Phi(\vec{b})$ и $\chi(\vec{b})$, значения которых определяем из условия минимума функционала $\Delta F(\Phi, \chi)$ [4] в виде вариационных уравнений Эйлера:

$$\left. \begin{aligned} & -b_0^2 \nabla^2 \phi + a_0^3 \phi - a_0^3 \phi^2 / 2 = x \left(-\lambda \phi \chi + \frac{(\alpha_1 - 1)^2 x}{2} \chi^2 \right) \\ & x(\alpha_1^2 - \alpha_2) \nabla^2 \chi + c\chi + \lambda \phi^2 / 2 = x(\alpha_1 - 1)^2 \phi \chi \end{aligned} \right) \quad (6)$$

Используя стандартную диаграммную технику [22], проблему слабого фононного и ликвонного ангармонизма можно свести к решению системы уравнений для собственно энергетических частей [23]. Решая их методом итераций, представим итерационные вклады в виде ряда Неймана из цепочечных графов фейнмановских диаграмм [24, 25].

Тогда для «голоого» фононного пропагатора $G_k^0(\varphi)$, определяемого первым уравнением системы (6) без правой части (при $x = 0$), имеем [26]:

$$(a_0^2 + b_0^2 k^2) G_k^o(\varphi) = \frac{a_0^3}{2} F_k[G_\varphi^o(\beta)], \quad (7)$$

где $F_k[G_\Phi^o(\beta)]$ - итерационные процедуры, графически представляемые цепью [25]:

$$\begin{aligned}
 \text{zigzag line} &= \text{straight line} + \text{straight line with a loop} + \\
 &+ \text{straight line with two loops} + \dots
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

которая «сворачивается» в рекуррентную форму [22]:

$$G_k^o(\varphi) = g_k(\varphi) + \text{diagram} \quad (9)$$

и имеет аналитическое решение:

$$G_k^o(\varphi) = (a_0^2 + b_0^2 k^2 - \sum_0(k))^{-1} > 0 \quad (10)$$

при условии $|\sum_0(k)| / (a_0^2 + b_0^2 k^2) < 1$. Здесь $\sum_0(k)$ - собственно энергетическая часть [24]:

$$\sum_0(k) = \frac{a_0^6}{8} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} g_p(\varphi) g_{k-p}(\varphi), \quad (11)$$

а функция $g_p(\varphi) = (a_0^2 + b_0^2 p^2)^{-1}$ согласно (7).

Аналогично, из второго уравнения системы (6) без правой части получаем:

$$(c + (\alpha_2 - \alpha_1^2) \chi k^2) G_k^o(\chi) = -\frac{\lambda}{2} F_k[G_k^o(\beta)]. \quad (12)$$

Графическое решение этого уравнения (для «голого» ликвонного пропагатора) можно представить в рекуррентной форме:

$$G_k^o(\varphi) = \text{diagram} + \text{diagram} \quad (13)$$

а аналитическое решение - в виде:

$$G_k^o(\chi) = (c + (\alpha_2 - \alpha_1^2) \chi k^2 - \prod_0(k))^{-1} > 0, \quad (14)$$

где $\prod_0(k)$ - фоновая собственно энергетическая часть, определяемая интегралом [24]:

$$\prod_0(k) = \frac{\lambda^2}{8} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} G_p^o(\varphi) G_{k-p}^o(\varphi) \quad (15)$$

и удовлетворяющая условию $|\prod_0(k)| / (c + (\alpha_2 - \alpha_1^2) \chi k^2) < 1$ для $k < 1$.

Решение (14) уравнения (12) определяет пропагатор наведенного ликвонного поля.

В отличие от свободных фононов с пропагатором $G_k^o(\varphi)$, природа которых носит спонтанный характер, ликвоны генерируются фононами принудительно.

Развитием этой идеи является гипотеза «зашнуровки» (бутстрепа) [27], суть которой заключается в следующем. Возникающие за счет слабого ангармонизма фононов флуктуации параметра χ частично деформируют поле φ , «одевая» пропагатор $G_k^o(\varphi)$ собственно энергетической функцией $\sum_1(k)$, определяемой правой частью первого уравнения системы (6):

$$\sum_1(k) = \lambda^2 \chi^2 \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} G_p^o(\varphi) G_{k-p}^o(\chi) + \frac{(\alpha_1 - 1)^2 \chi^4}{8} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} G_p^o(\chi) G_{k-p}^o(\chi). \quad (16)$$

Соответственно, графически и аналитически это выражается в виде [26]:

$$G_k(\varphi) = G_k^o(\varphi) + \text{diagram} \quad (17)$$

$$\text{и} \quad G_k(\varphi) = [1/G_k^0(\varphi) - \sum_1(k)]^{-1} > 0. \quad (18)$$

Бутстрепирование деформированного ликвонного поля осуществляется заменой функции (10) в интеграле (15) на «одетый» пропагатор (18):

$$\Pi(k) = \frac{\lambda^2}{8} \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} G_p(\varphi) G_{k-p}(\varphi) \quad (19)$$

при условии $|\Pi(k)| / (c + (\alpha_2 - \alpha_1^2) \chi k^2) < 1$, и подстановкой (19) на место $\Pi_0(k)$ в формуле (14).

Для модифицированного пропагатора $G_k(\chi)$ учтем поправку правой части второго уравнения системы (6) в виде $\Pi_1(k)$ при условии $|\Pi_1(k)| \cdot G_k^0(\chi) < 1$:

$$\Pi_1(k) = (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 \int \frac{d^3p}{(2\pi)^3} G_p(\varphi) G_{k-p}^0(\chi). \quad (20)$$

Окончательно получим:

$$G_k(\chi) = [1/G_k^0(\chi) - \Pi_1(k)]^{-1} > 0. \quad (21)$$

Из уравнений (10) – (21) легко найти решение для флуктуаций плотности и компонентного состава системы как функции концентрации примеси χ и параметров модели $(\alpha_1, \alpha_2, \beta)$. Учитывая слабый ангармонизм фононного и ликвонного полей, представим собственные функции гамильтониана (5) плоскими волнами при $k < 1$, что является хорошим приближением вдали от точки фазового перехода:

$$\left. \begin{aligned} G_k^0(\varphi) &= (a + bk^2)^{-1} \\ G_k(\varphi) &= (a_1 + b_1 k^2)^{-1} \\ G_k^0(\chi) &= (u + vk^2)^{-1} \\ G_k(\chi) &= (u_1 + v_1 k^2)^{-1} \end{aligned} \right\}. \quad (22)$$

В этом приближении найдем параметры «одетых» фононного и ликвонного пропагаторов $G_k(\varphi)$ и $G_k(\chi)$ в виде [18]:

$$\left. \begin{aligned} a_1 &= a - \frac{\chi^2}{4\pi v} \left[\lambda^2 / b \left(\sqrt{\frac{a}{b}} + \sqrt{\frac{u}{v}} \right) + (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 / 16\sqrt{uv} \right] \\ b_1 &= b + \frac{\chi^2}{12\pi v} \left[\lambda^2 / b \left(\sqrt{\frac{a}{b}} + \sqrt{\frac{u}{v}} \right)^3 + (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 / 64\sqrt{u^3/v} \right] \end{aligned} \right\} \quad (23)$$

$$\left. \begin{aligned} u_1 &= u - (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 / 4\pi b_1 v \left(\sqrt{\frac{a_1}{b_1}} + \sqrt{\frac{u}{v}} \right) \\ v_1 &= v + (\alpha_1 - 1)^2 \chi^2 / 12\pi b_1 v \left(\sqrt{\frac{a_1}{b_1}} + \sqrt{\frac{u}{v}} \right)^3 \end{aligned} \right\}, \quad (24)$$

где

$$\left. \begin{aligned} a &= a_0^2 \left(1 - |a_0/b_0|^3 / 64\pi \right) \\ b &= b_0^2 \left(1 + |a_0/b_0|^3 / 768\pi \right) \end{aligned} \right| \quad (25)$$

$$\left. \begin{aligned} u &= c - \lambda^2 / 64\pi \sqrt{a_1 b_1^3} \\ v &= (\alpha_2 - \alpha_1^2) \chi + \lambda^2 / 768\pi \sqrt{a_1^3 b_1} \end{aligned} \right| \quad (26)$$

Процедура перенормировки (23)–(26) параметров модели (5) осуществляет изоморфное преобразование системы слабо взаимодействующих полей топологического и композиционного параметров порядка в систему свободных и «одетых» фононов и ликвонов с гамильтонианом вида:

$$\Delta F(\varphi, \chi) = nK_{11} \sqrt{K_{11}/\beta T} \cdot \int_{V(\beta T/K_{11})^{3/2}} d^3\rho \left[\frac{a_1}{2} \varphi^2 + \frac{b_1}{2} (\nabla\varphi)^2 + \chi \left(\frac{u_1}{2} \chi^2 + \frac{v_1}{2} (\nabla\chi)^2 \right) \right] \quad (27)$$

при условии $a_1 > 0, u_1 > 0$.

В таком представлении корреляционные функции для параметров топологического и композиционного порядка φ и χ имеют вид [4]:

$$\left. \begin{aligned} G_\varphi(\rho) &= \frac{(\beta T/K_{11})^{3/2}}{n\beta b_1} \cdot \frac{\exp(-|\rho|/\Lambda_\varphi)}{4\pi|\rho|} \\ G_\chi(\rho) &= \frac{(\beta T/K_{11})^{3/2}}{n\beta v_1} \cdot \frac{\exp(-|\rho|/\Lambda_\chi)}{4\pi|\rho|} \end{aligned} \right| \quad (28)$$

где $\Lambda_\varphi = \sqrt{b_1/a_1}$ и $\Lambda_\chi = \sqrt{v_1/u_1}$.

Поскольку выражения (23) получены при условии $k < 1/\Lambda_\varphi^\circ = \sqrt{a/b}$, что эквивалентно $|\overline{\rho}| > \Lambda_\varphi^\circ$, то соотношение $G_\varphi(\rho) \sim |\rho|^{-1}$ справедливо для интервала $\Lambda_\varphi^\circ < |\overline{\rho}| < \Lambda_\varphi$. При $|\overline{\rho}| < \Lambda_\varphi^\circ$ следует заменить $G_k(\varphi)$ на «голый» пропагатор $G_k^\circ(\varphi)$ с параметрами (25).

Таким образом, флуктуационное поле параметра топологического порядка в бинарной неупорядоченной системе характеризуется различным поведением на масштабах, больших и малых по сравнению с Λ_φ° . При $|\overline{\rho}| < \Lambda_\varphi^\circ$ флуктуации плотности оказываются нечувствительными к примесям в расплаве. В интервале $\Lambda_\varphi^\circ < |\overline{\rho}| < \Lambda_\varphi$ жидкая матрица обладает структурной микронеоднородностью, обусловленной наличием примесей, а для $|\overline{\rho}| > \Lambda_\varphi$ такого рода неоднородность нивелируется.

ЛОКАЛИЗОВАННЫЕ СОСТОЯНИЯ

Два типа структуризации (микрорасслоение и кластеризация) примесей в жидком металле иллюстрируются зависимостями от x для корреляционных радиусов Λ_φ и Λ_χ функций Грина (28), представленными на рис. 1 и 2 в логарифмических координатах. При этом следует иметь в виду, что область применимости флуктуационной теории ограничивается условиями [19]:

$$\left. \begin{aligned} \langle |\varphi|^2 \rangle_{\Lambda_\varphi} &\ll 1 \\ \langle |\chi|^2 \rangle_{\Lambda_\chi} &\ll 1 \end{aligned} \right\}, \quad (29)$$

где квадраты параметров порядка усредняются по соответствующим корреляционным объемам.

Кроме того, необходимыми условиями применимости вышеизложенного являются неравенства (10), (14), (18), (21) и соотношение $x < |1 + (\alpha_1 - 1)2\beta| - 1/4$. Значения β характерны для металлических расплавов.

Из рис. 1 видно, что при $\alpha_1^2 < \alpha_2$ с ростом концентрации примесного компонента радиус корреляции для Λ_φ практически не изменяется, а радиус корреляции композиционного порядка (Λ_χ) увеличивается, что отражает тенденцию к микрорасслоению компонентов бинарной системы. Напротив, в случае $\alpha_2 < \alpha_1^2$ происходит резкое уменьшение радиуса Λ_χ при некотором критическом значении χ_c (рис. 2). Это интерпретируется нами как распад ликвонного поля на локализованные состояния (квазимолекулярные флуктуации компонентного состава) на фоне длинноволновых флуктуаций плотности жидкой матрицы.

Кластеризация примеси в жидкости не имеет особенностей, свойственных фазовым переходам в макросистемах. Речь идет об аналоге такого перехода в микрообъемах, который относится к изменению примесного состояния расплава, т.е. является компонентным фазовым переходом первого рода [28]. Для иллюстрации такого перехода на рис. 3 показан типичный кластер $(K_2O)_n$, полученный при моделировании методом молекулярной динамики ненасыщенного по кислороду расплава калия [29].

МОДЕЛЬ РАСТВОРА ДОПОЛНЕНИЯ

Гипотеза компонентного фазового перехода в бинарной системе А-В [28] предполагает, что атомы примесного компонента (В) образуют флуктуации в виде микровключений $(A_n B)_n$, атомы растворителя (А) в которых ведут себя подобно частицам расплава. Его атомы равномерно распределяются по всем возможным состояниям, включая дополнительные в микровключениях, общее число которых равно $(1 + vx)G_A$. Статистический вес ΔG_A растворителя в такой системе определили как

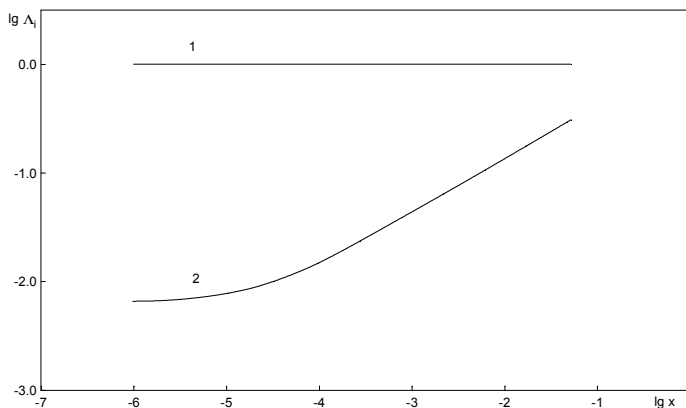


Рис.1. Графики зависимости логарифма корреляционных радиусов Λ_φ (1) и Λ_χ (2) от концентрации примесного компонента при $\alpha_1 = 1.1$, $\alpha_2 = 1.4$ ($\alpha_1^2 < \alpha_2$) и $\beta = 10$

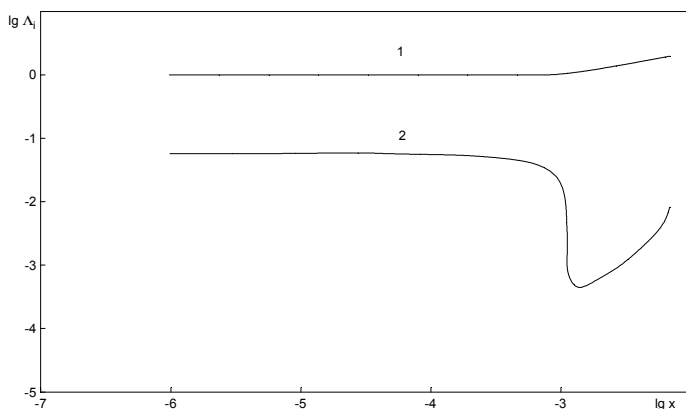


Рис.2. Графики зависимости логарифма корреляционных радиусов Λ_φ (1) и Λ_χ (2) от концентрации примесного компонента при $\alpha_1 = 0.6$, $\alpha_2 = 0.3$ ($\alpha_1^2 > \alpha_2$) и $\beta = 50$

$$\Delta G_A = [(1 + vx)G_A]^{N_A} / N_A! N_B! , \quad (30)$$

где v - параметр, имеющий смысл коэффициента стехиометрии соединения условного состава A_vB .

Энтальпия раствора дополнения может быть вычислена простым усреднением по возможным атомным конфигурациям в приближении среднего поля, а энтропия бинарной системы А-В в этом состоянии принимается равной энтропии идеальной смеси. Тогда для свободной энергии ΔF раствора дополнения имеем

$$\Delta F = N_A \varepsilon_A + N_1 \varepsilon_1 + N_2 \varepsilon_2 - T \left[\ln \frac{(zN_A)!}{(zN_A - N_1)! N_1!} + \ln \frac{n^{N_2/vn} (N_A/vn)!}{\left(\frac{N_A - N_2}{vn}\right)! (N_2/vn)!} + \ln \frac{(N_A + vN_2)!}{N_A! (vN_2)!} \right] , \quad (31)$$

где N_A - число частиц компонента А; N_1, N_2 - число частиц примесного компонента В в гомогенной части раствора дополнения и гетерофазных микровключениях $(A_vB)_n$, соответственно, причем N_1, N_2 связаны условием $N_1 + N_2 = N_B$; $z = G_A / N_A$; ε_A - теплота конденсации растворителя; ε_1 - теплота гомогенного растворения примеси; ε_2 - энергия связи частиц компонента В в гетерофазных включениях $(A_vB)_n$. Три последних слагаемых в (31), представляя конфигурационную энтропию гомогенного раствора, дисперсной системы и раствора дополнения, определяются следующим образом.

Рис. 3. Кислородный кластер в молекулярно-динамическом численном эксперименте на 10^{-10} сек. расчета: большие кружочки - анионы кислорода, малые - катионы калия

Для гомогенного раствора подсчитывается число способов размещения N_1 частиц в zN_A "узлах" жидкой матрицы. Для дисперсной системы это число определяется путем размещения N_2/vn включений (каждое состоит из vn частиц компонента А) по N_A/vn ячейкам. Третий конфигурационный член в уравнении (31) рассчитывается из (30) как размещение N_A частиц в $(N_A + vN_2)$ ячейках.

Дифференцируя ΔF по N_A, N_1, N_2 в приближении Стирлинга для логарифма факториала, получим выражения для химических потенциалов μ_i компонентов системы А-В в растворе дополнения [18]:

$$\mu_A = \varepsilon_A + T \ln \left[\left(\frac{z(1-x) - x_1}{z(1-x)} \right) \left(\frac{1-x-x_2}{1-x} \right)^{1/vn} \frac{1-x}{1-x+vx_2} \right] \quad (32)$$

$$\mu_1 = \varepsilon_1 + T \ln \frac{x_1}{z(1-x) - x_1} \quad (33)$$

$$\mu_2 = \varepsilon_2 + T \ln \left[\left(\frac{x_2}{1-x-x_2} \right)^{1/vn} \left(\frac{vx_2}{1-x+vx_2} \right)^v \right] , \quad (34)$$

где введены обозначения:

$$\left. \begin{aligned} x &\equiv N_B / (N_A + N_B) \\ x_1 &\equiv N_1 / (N_A + N_B) \\ x_2 &\equiv N_2 / (N_A + N_B) \end{aligned} \right\}. \quad (35)$$

Исходя из межфазного равновесия примесного компонента в системе $\mu_1 = \mu_2$, с учетом (31) - (35) получим уравнение для расчета зависимости x_2 от $x \ll 1$ в виде:

$$y^{v+1/vn} / (1-y) = Kx^{1-v-1/vn}, \quad (36)$$

где $y = x_2/x$; $K = (vz^{1/v})^{-v} \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_2}{T}\right)$.

Из (36) следует, что для $v+1/vn > 1$ бинарная система является раствором дополнения во всей области растворения компонента В ($y \cong 1$), что характерно для системы К-О [30].

Совокупность решений уравнения (36) описывает полученные в экспериментах концентрационные зависимости термодинамической активности a_i компонентов двойных систем. Представляя $\mu_i = \mu_{i1} + T \ln a_i$, где μ_{i1} - химический потенциал при $x_i = 1$, получим:

$$a_A = \frac{1-x}{1-x+vx_2} \left[\left(\frac{z(1-x)-x}{z(1-x)} \right)^z \left(\frac{1-x-x_2}{1-x} \right)^{1/vn} \right], \quad (37)$$

$$a_B = \gamma_1 \frac{x_1}{z(1-x)-x_1}, \quad (38)$$

$$a_B = \gamma_2 \left(\frac{vx_2}{1-x+vx_2} \right)^v \left(\frac{x_2}{1-x-x_2} \right)^{1/vn}, \quad (39)$$

где $\gamma_1 = \exp\left(\frac{\varepsilon_1 - \mu_{1B}}{T}\right)$, $\gamma_2 = \exp\left(\frac{\varepsilon_2 - \mu_{1B}}{T}\right)$.

Из равенства (38) и (39) при условии (35) находим зависимости $a_A(x)$ и $a_B(x)$ от концентрации x примесного компонента В в расплаве А при заданных параметрах модели ($z, v, n, \gamma_1, \gamma_2$).

Согласно данным [30], система К-О является раствором дополнения для кислорода в интервале концентраций $0 < x_0 \leq x_S$, где x_S - концентрация насыщения расплава калия оксидом K_2O . Если предположить, что весь кислород содержится в микровключениях $(K_2O)_n$ при $n > 10$, то уравнение (39) упрощается к виду:

$$a_0 = 4\gamma_2 \left(\frac{x_0}{1+x_0} \right)^2. \quad (40)$$

Оценим разность $\varepsilon_2 - \mu_{10}$ в показателе экспоненты γ_2 для кластера $(K_2O)_{13}$, включающего первую координационную сферу кислорода в ГЦК-решетки фазы K_2O . В приближении сферической потенциальной ямы с поправкой на колебательные степени свободы кислорода получаем $\varepsilon_2 - \mu_{10} = 0.36 - 0.25 \cdot (T/10^3)$, эВ [18]. Отсюда для 430 К находим $\gamma_2 = 211.7$. Сравнение значений $a_0(x)$, рассчитанных по формуле (40), и экспериментальных данных [30] иллюстрируется рис. 4, где представлена зависимость термодинамической активности кислорода a_0 от концентрации K_2O .

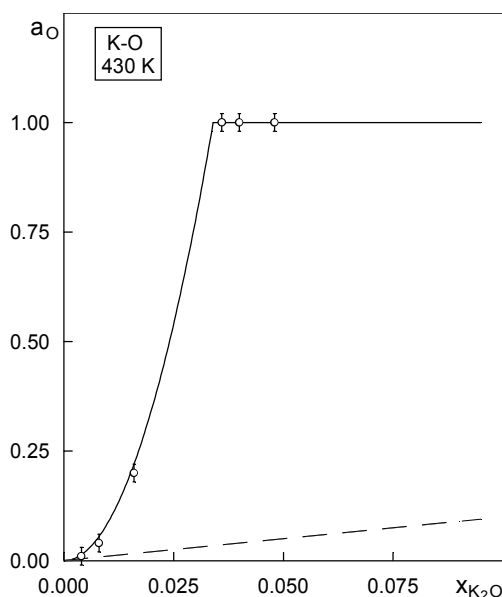


Рис. 4. Концентрационная зависимость активности кислорода в расплаве калия при 430 К: точки - экспериментальные данные [30]; сплошная линия - расчет по формуле (40); пунктирная линия - закон Рауля

Видно, что данные эксперимента удовлетворительно согласуются с результатами расчета. Кроме того, полимера растворимости кислорода в расплаве калия

$$\lg \left(\frac{x_s}{1+x_s} \right) = 0.33 - 770/T, \quad (41)$$

рассчитанная в рамках модели раствора дополнения [31], описывает опытные данные $\lg x_s = 0.29 - 870/T$ в пределах погрешности эксперимента [32].

ВЫВОДЫ

1. Жидкая матрица многокомпонентных систем демонстрирует явные признаки развитой микронеоднородности (2-10 нм).

2. Флуктуации плотности свободной энергии разбавленного раствора удается представить в виде суперпозиции слабо-взаимодействующих фононов и

ликвонов – статистически средних коллективных мод параметров топологического и композиционного порядка соответственно.

3. Методом “зашнуровки” (бутстрепа) с помощью диаграммной техники получено аналитическое решение вариационных уравнений Эйлера, преобразованных в систему алгебраических уравнений для фурье-образов (пропагаторов) приведенных автокорреляционных функций топологического и композиционного порядка.

4. Для бинарного расплава, склонного к кластеризации разноименных частиц, при некоторой критической концентрации примесного компонента ликвонное флуктуационное поле распадается на локализованные состояния в виде квазимолекулярных флуктуаций компонентного состава на фоне длинноволновых флуктуаций плотности. Радиус корреляции последних заметно увеличивается с ростом концентрации примесных частиц. Все это интерпретируется как компонентный фазовый переход первого рода.

5. Ликвонная локализация в надликвидусной области фазовой диаграммы бинарной системы интерпретируется как переход идеального раствора в промежуточное состояние (раствор дополнения), которое для примесного компонента является двухфазным в виде молекулярного раствора и гетерофазных микровключений, а для растворителя – однофазным в виде жидкой матрицы. Модель раствора дополнения удовлетворительно описывает экспериментальные данные концентрационной зависимости активности компонентов системы К–О.

Список литературы

1. Wilson K.G. Renormalization Group and Critical Phenomena // Phys. Rev. B. - 1971. - V. 4. = №9. - P. 3174.
2. Ма И. Современная теория критических явлений. - М.: Мир, 1980.
3. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы. - М.: Наука, 1982.
4. Поташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов. - М.: Наука, 1982.

5. Ландау Л.Д. К теории фазовых переходов: Сб. трудов. - М.: Наука, 1969. - Т.1. - С. 234.
6. Хенн К. Теория перенормировок. - М.: Мир, 1974.
7. Гусев А.И., Ремпель А.А. Структурные фазовые переходы в нестехиометрических соединениях. - М.: Наука, 1988.
8. Бакай А.С. Поликластерные аморфные тела. - М.: Энергоатомиздат, 1987.
9. Waseda Y. The Structure of Non-Crystalline Materials, Liquids and Amorphous Solids. - N-Y.: McGraw-Hill, 1980.
10. Hoshino K. Theoretical Studies in the Concentration Fluctuation in Liquid Alloys: A Liquid Li-Na Alloy as an Example // High Temp. Mater. and Proces. - 1989. - V.8. - №2. - P.113.
11. Карери Дж. Порядок и беспорядок в структуре материи (пер. с англ.)/Под ред. акад. И.М. Халатникова. - М.: Мир, 1985.
12. Бушман А.В., Фортон В.Е. Модель уравнения состояния вещества // Успехи физических наук. - 1978. - Т.140. - №2. - С. 177.
13. Bernal J.D. The Structure of Liquids // Proc. R. Soc. - 1964. - V. 280A. - P.299.
14. Пастухов В.К. и др. Компьютерное моделирование динамики и структуры жидких металлов. - М.: Наука, 1981.
15. Born M. Thermodynamics of Crystals and Melting // J. Phys. Chem. - 1939. - V.7. - P.591.
16. Mermin N.D. and Troian M. Mean-Field Theory of Quasicrystalline Order // Phys. Rev. Lett. - 1985. - V.54. - №14. - P.1524.
17. Alexander S. and McTague J. Should All Crystals be bcc? Landan Theory of Solidification and Crystal Nucleation // Phys. Rev. Lett. - 1978. - V.41. - №10. - P.702.
18. Шимкевич А.Л. Принципы флуктуационной теории неоднородных расплавов. Автореферат докторской диссертации. - М.: ОИВТАН РАН, 1997.
19. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теоретическая физика. Статистическая физика. - М.: Наука, 1976. - Ч.1. - Т.5.
20. Андреев Н.С. и др. Явления ликвации в стеклах. - Л.: Наука, 1974.
21. Сидоров В.Е. и др. О структурных превращениях в жидких никелевых сплавах // Расплавы. - 1989. - Т. 3. - №6. - С.83.
22. Лифшиц Е.М., Питаевский Л.П. Теоретическая физика. Статистическая физика. - М.: Наука, 1978. - Ч.2. - Т.9.
23. Довгопол С.П. и др. Функция Грина жидких металлов // Теоретическая и математическая физика. - 1979. - Т.41. - №3. - С.378.
24. Ma Sh. et al. Renormalization-Group Methods for Critical Dynamics. 1. Recursion Relation and Effects of Energy Conservation // Phys. Rev. B. - 1974. - V.10. - №1. - P.139.
25. Royen R.P. Scaling Behavior of Second-Order Phase Transitions // Phys. Rev. B. - 1976. - V.13. - №9. - P.4079.
26. Стомахин С.В., Шимкевич А.Л. Флуктуационная теория предкристаллизационных явлений. Фонон-ликовный бутстреп в бинарном расплаве: Препринт ФЭИ, N 2144, Обнинск, 1990.
27. Чью Дж. Аналитическая теория S-матрицы. - М.: Мир, 1968.
28. Ивановский М.Н. и др. О компонентном фазовом переходе первого рода // Атомная энергия. - 1988. - Т.65. - №5. - С.319.
29. Kuzin V.V. et al. Dynamic Structure of Oxygen in Liquid Potassium Studied by MD Method and Statistical Geometry // J. Non-Crystal. Solids, 1998. (In press).
30. Ivanovsky M.N. et al. The State of Oxygen in Liquid Metals // Liquid Metal Engineering and Technology. - London: BNES, 1984. - V.3. - P.15.
31. Ivanovsky M.N. et al. Temperature Features of Polymorphic Oxygen State in Steel-Na-K Alloy Circulation System // Proc. 7th Symp. On Space Nuclear Power Systems. - New York: AIP Press, 1990.
32. Simons E.M. et al. Liquid Metal Information Meeting, Gatluburg T.N. CONF. 650411 // Ceramics and Metals. - 1965. - V.10. - P.4500.

Поступила в редакцию 27.05.99.

ABSTRACTS OF THE PAPERS

УДК 530.1: 536.4

Fluctuation Theory of Microheterogeneity of Liquid Metal Coolants \A.L. Shimkevich; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 11 pages, 4 illustrations. - References, 32 titles.

A theory of the nonheterogeneous melts based on the calculus of variations of the Landau two parameters potential as a functional for density and composition fluctuations of a binary system is presented in this paper. Using diagram technique and "bootstrap" method, the Green functions for these fluctuations are obtained and their correlation radii are analyzed as a function of impurity concentration and model parameters.

It is shown that such the system in some conditions is characterized by impurity microheterogeneity.

УДК 621.039.534

Sodium Coolant in the Fast Reactor Technology \V.M. Poplavsky, R.P. Baklushin, V.N. Ivanenko; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 2 tables. - References, 5 titles.

The modern state of usage of sodium as coolant for NPP is considered. It is shown that the problems of technology of the sodium coolant, fire safety and quenching of sodium fires, interaction of sodium with water in steam generators, ecological and radiation safety are successfully solved. Methods of solution problems are briefly discussed.

УДК 621.039.534.6

Hydrogen and Sodium-Potassium Alloys \M.N. Arnoldov, M.N. Ivanovski, V.A. Morozov, S.S. Pletenets; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 1 table, 4 illustrations. - References, 8 titles.

Autors data on solubility of hydrogen in the sodium-potassium eutectic alloy and an analysis of oxygen influence on hydrogen solubility parameters in the sodium-potassium system is presented in this paper. The standard data is determined.

УДК 621.039.534.63

Chromium and Nickel Mass Transfer in a Circulating Sodium Loop \V.V. Alekseev, F.A. Kozlov, Yu.I. Zagorulko, N.D. Kraev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 tables, 5 illustrations. - References, 5 titles.

Description of the model of impurities massexchange in cooled channels of the circulating sodium loop is given. On the hightemperature section of experimental sodium loop the examinations of transfer of nickel and chromium formed by dissolution of nickel, chromium and stainless steel in sodium are made. On the basis of these experiments physical constants describing the mass transfer of the impurities depending on dissolving materials are obtained. Mutual influence of the impurities on their mass transfer in sodiums is shown.

УДК 541.15

Corrosion and Mass Transfer of Structural Materials in Sodium and Sodium-Potassium Coolants \N.D. Kraev; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 9 pages, 2 tables, 3 illustrations. - References, 28 titles.

Experimental results on the influence of temperature, flow velocity, oxygen and corrosion product concentration in sodium and sodium-potassium (22% sodium) coolants on corrosion resistance of various reactor materials is generalized in this paper.

УДК 621.039.533 : 519.55

The Diffusion Model of Intergranular Corrosion of Steels in Alkali Metals \I.V. Pyshin; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika" (Communications of Higher Schools. Nuclear Power Engineering) - Obninsk, 1999. - 7 pages, 3 illustrations. - References, 8 titles.

The process of intergranular corrosion in loops with liquid metal coolant has been simulated. The coolant penetration to a structural material is considered at edge graph of the polycrystalline structure of a loop material.

УДК 621.039.7 (088.8)

Neutralization of a Radioactive Wastes of Alkali Metals by Processing in Alkaline Solution and Solidification in Geocement \S.N.Skomorokhova, E.Ey.Konovalov, O.V.Starkov, E.A.Kochetkova, V.S.Kopylov, T.V.Poletakhina, E.M.Triphanova; Editorial board of journal "Izvestia visshikh uchebnikh zavedeniy. Yadernaya energetika"