

ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПОД ОБЛУЧЕНИЕМ

Л. А. Булавин, Д. А. Гаврюшенко, П. А. Селищев, В. М. Сысоев

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев

В рамках основополагающих соотношений термодинамики теоретически рассмотрено влияние радиационного облучения на изменение термодинамических свойств конденсированных систем, которое определяется изменением энтропийной части химических потенциалов их компонентов. Это позволило найти изменения условий фазовых переходов первого рода и условий сосуществования различных фаз. Величина и знак изменений определяется свойствами облучаемого вещества, скоростями генерации и релаксации радиационных возбуждений. Получено радиационно-индуцированное изменение условий растворимости твердых тел в жидкости, которое также является следствием изменения энтропийной части химических потенциалов.

Введение

Структурно-фазовые превращения, которые происходят в процессе облучения, в заметной мере определяют выбор технологических и конструктивных материалов для работы в ядерных и термоядерных реакторах. Это связано с необходимостью радиационной стойкости конструктивных материалов, с тем, что при эксплуатации реактора сосуществуют различные фазы многих технологических веществ, а многие детали и конструкции реактора находятся в контакте с жидкими технологическими материалами.

Экспериментально установлено, что облучение может существенно менять условия фазово-структурных превращений, индуцировать новые фазы, что отражается на эксплуатационных характеристиках и условиях применимости материалов [1, 2].

Исследование влияния радиационного облучения на характеристики фазовых переходов и условия сосуществования конструктивных материалов и технологических веществ, которые находятся в различных фазах, необходимо при проектировании, построении и эффективной и безопасной эксплуатации реакторов нового поколения и, прежде всего, жидкосолевых ядерных реакторов [3].

Влияние радиационного облучения на условия равновесия фаз и характеристики фазовых переходов связано с целым рядом механизмов, главные из которых следующие.

Радиационное воздействие меняет кинетику зарождения новой фазы [1, 2], что связано с увеличением потоков вещества вследствие генерации квазичастиц и ускорения диффузии.

Одним из важнейших следствий радиационного облучения является изменение структуры вещества. В жидкостях и газах это проявляется в изменении параметров структуры ближнего порядка, которые описываются корреляционными функциями, в изменении функции распределения

молекул по скоростям; твердых телах - также созданием дефектов кристаллической решетки.

Под облучением изменяются свойства поверхности, которая разделяет фазы вещества. Радиационное воздействие меняет микрорельеф поверхности (это наблюдается непосредственно), перераспределяет электрический заряд на поверхности, ведет к изменению структуры вещества в приповерхностном слое [4].

Облучение вещества изменяет объемные характеристики, влияющие на равновесие фаз и фазовые переходы.

Все вышеперечисленные факторы с необходимостью проявляются в изменении термодинамических характеристик облучаемого вещества.

Вместе с тем состояние находящегося под облучением вещества не является равновесным. Влияние облучения определяется конкуренцией двух процессов. С одной стороны, облучение стимулирует релаксационные процессы и переход к равновесному состоянию, с другой стороны - вызывает систематическое отклонение от равновесия.

С ростом скорости генерации квазичастиц, которое характеризует воздействие облучения, это отклонение возрастает. При этом равновесное состояние, реализующееся в отсутствии облучения, меняется и образует совокупность состояний, называемых термодинамической ветвью. В конечной окрестности равновесного состояния, например при малых скоростях генерации квазичастиц и радиационных возбуждений, термодинамическая ветвь устойчива.

Используя гипотезу о существовании локального равновесия в области устойчивости термодинамической ветви, можно однозначно ввести локальные термодинамические функции и рассматривать фазовые переходы в рамках соотношений неравновесной термодинамики [5], в частности использовать технику термодинамических потенциалов.

Подобный подход становится несправедлив

при больших отклонениях, когда существенны нелинейные обратные взаимосвязи, и термодинамическая ветвь перестает быть устойчивой.

Для описания фазовых переходов под облучением использовались различные подходы [6 - 12]: исследовалась устойчивость многокомпонентных систем методом построения функции Ляпунова [6], изучалась фазовая нестабильность (спинодальный распад) в системе путем анализа ее свободной энергии [7], рассматривались зарождение кластеров и кинетика преципитации, механизмы и роль радиационно-стимулированной диффузии в нарушении динамического равновесия сосуществующих фаз [8 - 12]. В настоящей работе рассматривается влияние облучения на условия фазового равновесия вследствие радиационно-индуцированного изменения энтропии системы. Энтропийный эффект вызван появлением новых компонентов в системе и не зависит от характера взаимодействия между частицами различных компонентов. Разумеется, изменение силового взаимодействия между частицами также влияет на условия фазового равновесия (через коэффициенты активности), но это не является предметом данной работы.

Химический потенциал системы возбужденных и невозбужденных частиц

Влияние радиационного облучения на физико-химические явления, характер протекания которых определяется соотношениями между соответствующими химическими потенциалами, описывается изменением химических потенциалов. К таким явлениям относятся фазовые переходы, растворимость, химические реакции и пространственное распределение вещества вблизи поверхности раздела фаз.

Радиационное облучение ведет к ионизации и возбуждению молекул, радиолузу, генерирует квазичастицы (дефекты), поэтому под облучением однокомпонентную систему можно рассматривать как многокомпонентную, дополнительно включающую в себя точечные дефекты, возбужденные и невозбужденные молекулы, радиационно-индуцированные преципитаты и комплексы. Кроме того, при протекании химической стадии радиолузы возможно образование новых молекул. Таким образом, при облучении однокомпонентной системы она становится многокомпонентной. Это приводит к так называемым эффектам смешения, которые описываются добавлением в термодинамические потенциалы так называемых функций смешения.

Зависимость химического потенциала l -го компонента такого раствора от концентрации

«невозбужденных» молекул x_l и от концентраций x_i компонентов, генерируемых облучением квазичастиц (возбужденных молекул либо точечных дефектов и т.п.), имеет вид

$$\mu_l(T, p, x_i) = \mu_{l0}(T, p) + kT \ln[\gamma_l(T, p, x_i)x_l], \quad (1)$$

где $\mu_{l0}(T, p)$ – химический потенциал “чистого” компонента сорта l , $\gamma_l(T, p, x_i)$ – коэффициент активности l -го компонента. Индекс i пробегает значения от единицы до числа компонентов системы. Перепишем формулу (1) в виде

$$\begin{aligned} \mu_l(T, p, x_i) = \mu_{l0}(T, p) + \\ + kT \ln \gamma_l(T, p, x_i) + kT \ln x_l. \end{aligned} \quad (2)$$

Последнее слагаемое в формуле (2) описывает чисто энтропийный вклад в химический потенциал l -го компонента, который не зависит от природы смешивающихся частиц, в том числе и от их взаимодействия. Второе слагаемое в формуле (2), содержащее коэффициент активности, связано исключительно с потенциалами межчастичного взаимодействия в системе и со структурой раствора [13]. Явный вид функциональной зависимости коэффициентов активности обычно задается полуэмпирическими формулами (так называемыми моделями регулярного раствора, Маргулиса, Скотчарда - Хаммерра и др.). Отличительной особенностью этих выражений является то, что при $x_l \rightarrow 1$ второе слагаемое в формуле (2), содержащее коэффициент активности, уменьшается гораздо быстрее, становится много меньшим третьего и им можно пренебречь. Учитывая, что $x_l + x_{ex} = 1$, где x_l концентрация невозбужденных молекул, а x_{ex} – концентрация квазичастиц, генерируемых облучением, перепишем формулу (2) в виде

$$\begin{aligned} \mu_l(T, p, x_i) = \mu_{l0}(T, p) + \\ + kT \ln \gamma_l(T, p, x_i) + kT \ln(1 - x_{ex}). \end{aligned} \quad (3)$$

В случае, когда $x_{ex} \ll 1$, систему можно считать идеальным раствором, в котором эффекты смешения обусловлены чисто энтропийными факторами, формула (3) принимает вид

$$\mu_l(T, p, x_i) = \mu_{l0}(T, p) - kT x_{ex}. \quad (4)$$

При малой концентрации квазичастиц x_{ex} кривая температурной зависимости химического

потенциала (термодинамического потенциала Гиббса) жидкости смещается вниз на величину kT_0x_{ex} , что описывает соответствующее уменьшение химического потенциала по сравнению со случаем отсутствия облучения. Это уменьшение химического потенциала при малых значениях kT_0x_{ex} соответствует изменению температуры фазового перехода.

В изотермических условиях облучение (появление радиационно-индуцированных компонентов) приводит к изменению равновесного давления фазового перехода, т.е. того, которое наблюдается в отсутствии облучения.

Условия равновесия фаз

Условие равновесия фаз во время фазового перехода определяется равенством химических потенциалов вещества в обеих фазах. При облучении в условиях постоянного давления оно имеет вид

$$\begin{aligned} \mu_{10}(T) + kT \ln \left[\gamma_1(T, (x_{ex})_1) (1 - (x_{ex})_1) \right] = \\ = \mu_{20}(T) + kT \ln \left[\gamma_2(T, (x_{ex})_2) (1 - (x_{ex})_2) \right], \end{aligned} \quad (5)$$

где T является новой температурой фазового перехода и в общем случае не совпадает с температурой фазового перехода при отсутствии облучения, а индексы один и два относятся к разным фазам. В случае, когда $x_{ex} \ll 1$, раствор можно рассматривать как идеальный (т.е. положить $\gamma = 1$). И учитывая, что $k\delta T = k(T - T_0)$ величина одного порядка малости с величиной kT_0x_{ex} , для сдвига температуры получаем

$$\delta T = \frac{kT_0^2}{q(T_0, p_0)} [(x_{ex})_2 - (x_{ex})_1], \quad (6)$$

где $q(T_0, p_0)$ - удельная теплота фазового перехода при отсутствии облучения, рассчитанная на одну молекулу.

Полученное соотношение иллюстрирует рис. 1, на котором сплошными линиями показаны температурные зависимости химических потенциалов сосуществующих фаз при отсутствии облучения. Точка их пересечения определяет температуру фазового перехода. Пунктирной линией обозначена зависимость химического потенциала одной фазы под облучением. Для простоты рассмотрен случай, когда химический потенциал второй фазы под облучением остался неизменным.

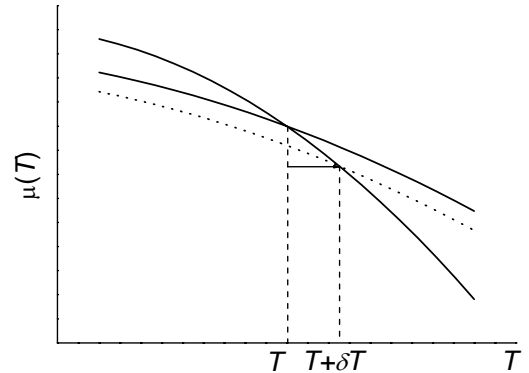


Рис. 1. Смещение температуры фазового перехода в изобарической системе при радиационном облучении.

Пересечение с пунктирной кривой определяет температуру фазового перехода под облучением. Оценки показывают, что при концентрации возбужденных атомов в воде порядка 10^{-3} сдвиг температуры кипения при нормальных условиях составляет несколько сотых кельвина.

Для изотермического фазового перехода величина изменения давления равна

$$\delta p = \frac{kT_0}{v_2 - v_1} [(x_{ex})_2 - (x_{ex})_1], \quad (7)$$

где v_2, v_1 - удельные объемы фаз в расчете на одну молекулу.

Рассмотрим фазовое равновесие «твердое тело – жидкость» (индекс «2» относится к твердому телу, а индекс «1» – к жидкости).

Величина концентрации квазичастиц (возбужденных молекул) зависит от скорости их генерации и распада (т.е. от времени их жизни). В стационарном случае устанавливается такая концентрация квазичастиц, при которой скорости их генерации и распада становятся равными. Скорость генерации возбужденных молекул пропорциональна плотности вещества и сечению возбуждения, соответствующее увеличение концентрации возбужденных молекул зависит лишь от сечения их возбуждения.

Сечения возбуждения молекул для обеих фаз вещества практически одинаковы, однако время жизни возбужденного состояния молекул вещества в разных фазах может быть различным. Например, при подпороговом облучении, когда происходит лишь возбуждение молекул, их концентрация в жидкости выше вследствие того, что энергия возбуждения быстро перераспределяется по кристаллу.

Поэтому, обычно $[(x_{ex})_s - (x_{ex})_l] < 0$, и температура плавления уменьшается. Но, если в силу каких-либо причин выполняется противоположное условие, – температура плавления будет

увеличиваться. Температура плавления под облучением не меняется ($T = T_0$) при очевидном условии $[(x_{ex})_s - (x_{ex})_l] = 0$.

В случае многокомпонентных веществ сечения возбуждения молекул различных компонент могут быть разными. Поэтому, если растворяются в основном компоненты, которые имеют большее значение сечения возбуждения, может выполняться условие $[(x_{ex})_l - (x_{ex})_s] < 0$, и температура плавления уменьшается.

Аналогичная ситуация имеет место при описании явления возгонки (индекс «2» относится к твердому телу, а индекс «1» – к газу). Сечения возбуждения молекул однокомпонентного вещества в газовой и твердой фазах практически одинаковы. Скорость генерации возбужденных молекул в веществе твердой фазы может значительно превышать скорость генерации возбужденных молекул в газе, например вследствие перераспределения высокой энергии налетающей частицы среди многих атомов твердого тела подобно тому, как это происходит при развитии каскада. Однако время жизни возбужденного состояния молекул твердой фазы обычно значительно меньше, чем время жизни возбужденного состояния молекул газа. Таким образом, возможны разные соотношения между количеством возбужденных молекул в газе и твердом теле в зависимости от конкретных значений скоростей их генерации и времени распада в разных фазах, и если $(x_{ex})_s > (x_{ex})_g$, то температура возгонки увеличивается, а в противном случае – уменьшается.

В случае многокомпонентных веществ, когда сечения возбуждения молекул разных компонент разные, соотношение между концентрациями возбужденных молекул в газовой и твердой фазах для разных компонент может быть разным. Это дает возможность разделения компонент вещества с помощью его возгонки под облучением.

Наконец рассмотрим фазовое равновесие «жидкость – пар» (индекс «2» относится к жидкой фазе, а индекс «1» – к пару). Время жизни возбужденного состояния молекул пара может заметно отличаться от времени жизни возбужденного состояния молекул жидкости. Время жизни возбужденного состояния молекул пара, например, может быть значительно большим, если оно определяется столкновением молекул.

Поэтому для однокомпонентного вещества в случае, когда время жизни возбужденного состояния молекул пара не превышает время жизни возбужденного состояния молекул жидкости, выполняется неравенство $(x_{ex})_l > (x_{ex})_g$, т.е. температура кипения увеличивается. В противном

случае может выполняться неравенство $(x_{ex})_l < (x_{ex})_g$. В этом случае температура кипения уменьшится.

Влияние облучения на растворимость

Рассмотрим влияние радиационного облучения на процессы растворимости. Условие термодинамического равновесия растворимого вещества и растворителя записывается таким же образом, как и в случае фазовых переходов, а именно

$$\mu_1(T, p) = \mu_2(T, p, x), \quad (8)$$

где $\mu_1(T, p)$ – химический потенциал молекул твердого тела в кристаллической фазе; $\mu_2(T, p, x)$ – химический потенциал молекул твердого тела, растворенных в жидкой фазе с концентрацией x .

При радиационном облучении возбужденные молекулы в жидкости с термодинамической точки зрения можно рассматривать как появления третьего компонента в растворе. Очевидно, что появление третьего компонента должно влиять на процессы растворимости. Эта проблема с точки зрения статистической физики рассмотрена в [14, 15], где вариация концентрации третьего компонента связана с вариациями давления и температуры. Влияние появления третьего компонента существенно зависит от того, в какой системе (жидкой или твердой) большая концентрация возбужденных молекул. В случае, когда концентрация возбужденных молекул в твердом теле намного меньше, чем в жидком растворе (δx_{ex}), растворимость твердого тела увеличивается на величину δx , которая удовлетворяет уравнению (рис. 2, а):

$$kT \delta x_{ex} = \left[kT + \left(\frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x} \right)_{T,p} \right] \delta x. \quad (9)$$

Если рассматривать исключительно энтропийные эффекты ($\gamma_2(T, p, x) = 1$), то выражение (11) упрощается, и можно положить

$$\delta x_{ex} = \delta x. \quad (10)$$

Это можно пояснить тем, что радиационное облучение меняет ближний порядок в жидкости, образуя своеобразные вакансии. Эти вакансии заполняются избыточными молекулами вещества, которое растворяется.

В противном случае, когда возбуждаются исключительно молекулы твердого тела, растворимость вещества уменьшается на величину δx (см. рис. 2, б). Этот эффект можно пояснить,

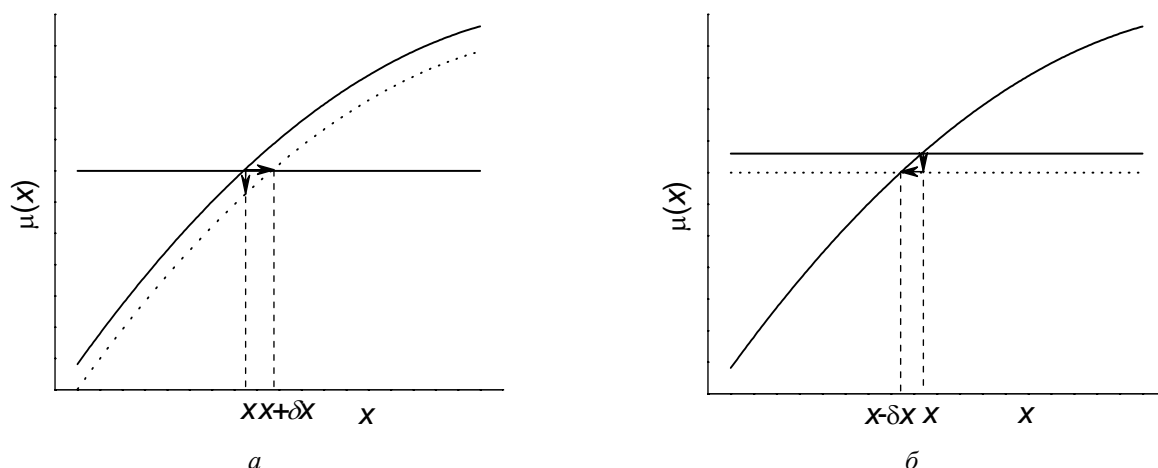


Рис. 2. Изменение растворимости твердого тела при постоянных температуре и давлении. Концентрации возбужденных молекул доминирует в жидкости (а); в твердом теле (б). Горизонтальная прямая – соответствует химическому потенциалу твердого тела, кривая – жидкости.

если принять во внимание, что радиационное облучение нарушает регулярную структуру твердого тела, образуя дефекты кристаллической решетки, а уменьшение значения термодинамического потенциала Гиббса связано с возвращением и встраиванием атомов растворимого вещества в твердое тело.

Закключение и выводы

В результате проведенного исследования установлено, что одним из факторов, приводя-

щих к изменению характеристик фазовых переходов под облучением, является изменение энтропии системы, которое связано с радиационно-индуцируемым появлением дополнительных компонентов системы. Энтропийный вклад является нулевым приближением радиационно-индуцируемого изменения характеристик фазовых переходов, дальнейшее уточнение которого связано уже с взаимодействием между частицами и радиационно-индуцируемыми квазичастицами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фазовые превращения под облучением* / Под ред. Ф. В. Нолфи. - Челябинск: Металлургия, 1989. - 310 с.
2. *Wallenberger H.* Phase transformation under irradiation // *Journal of Nuclear Materials.* - 1994. - Vol. 216. - P. 63 - 77.
3. *Ажжажа В.М., Бакай А.С., Гурин И.В. и др.* Исследование материалов для жидкосольевых реакторов и реакторов с Pb-Bi-охладителем с помощью электронного облучательного теста // *ВАНТ. Сер. Физ. радиац. повреждения и радиац. материаловед.* - 2005. - № 4(87). - С. 3 - 19.
4. *Несмеянов Ан.Н.* Радиохимия. - М.: Химия, 1978. 560 с.
5. *Климонтович Ю.Л.* Статистическая теория открытых систем. - М.: ТОО "Янус", 1995. - 624 с.
6. *Bellon P., Martin G.* Irradiated induced formation of metastable phases: a theoretical approach // *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research.* - 1987. - Vol. B19/20. - P. 619 - 622.
7. *Sugakov V.I.* Spinodal decay in a system of unstable particles // *Solid State Communication.* - 1998. Vol. 106, No. 11. - P. 705 - 709.
8. *Девятко Ю.Н., Топинская О.В.* Восходящая диффузия вакансий и неустойчивость облучаемого вещества // *Письма в ЖЭТФ.* - 1983. - Т. 37, вып. 7. - С. 278 - 281.
9. *Russel K.C.* Phase stability under irradiation // *Progr. Mater. Sci.* - 1984. - Vol. 28, No. 3 - 4. - P. 229 - 434.
10. *Бакай А.С., Туркин А.А.* О равновесии фаз в облучаемых сплавах // *Письма в ЖТФ.* - 1987. - Т. 13, № 21. - С. 1281 - 1284.
11. *Vaks V.G.* Kinetics of phase separation and ordering in alloys // *Physics Reports.* - 2004. - Vol. 391. - P. 157 - 242.
12. *Вакс В.Г., Бейден С.В.* Особенности явлений упорядочения в открытых системах: рассмотрение модели сплава под облучением в приближении самосогласованного поля // *ЖЭТФ.* - 1994. - Т. 105, № 4. - С. 1017 - 1040.
13. *Пригожин И.Р.* Молекулярная теория растворов. - М.: Металлургия 1990. - 358с.
14. *Сысоев В.М., Терлецкий С.А.* О влиянии третьего компонента на взаимную растворимость двух жидкостей // *Журн. физ. хим.* - 1984. - Т. 58, № 2. - С. 370 - 373.
15. *Сысоев В.М., Терлецкий С.А.* О влиянии третьего компонента на взаимную растворимость двух жидкостей. II. Связь растворимости с уравнением состояния // *Журн. физ. хим.* - 1985. - Т. 59, № 8. - С. 1899 - 1902.

ЗМІНИ ХАРАКТЕРИСТИК ФАЗОВИХ ПЕРЕХОДІВ ПРИ ОПРОМІНЕННІ**Л. А. Булавін, Д. А. Гаврюшенко, П. О. Селищев, В. М. Сисоєв**

У рамках базових співвідношень термодинаміки теоретично розглянуто вплив радіаційного опромінювання на зміну термодинамічних властивостей конденсованих систем, які визначаються зміною ентропійної частини хімічних потенціалів їх компонентів. Це дало змогу знайти зміну характеристик фазових переходів першого роду та умов співіснування різних фаз. Величина і знак змін визначаються властивостями речовини, що опромінюється, швидкостями генерації та релаксації радіаційних збуджень. Отримано радіаційно-індуковану зміну умов розчинності твердих тіл у рідині, яка є наслідком зміни ентропійної частини хімічних потенціалів.

CHANGES OF CHARACTERISTICS OF PHASE TRANSITIONS AT THE IRRADIATION**L. A. Bulavin, D. A. Gavryushenko, P. A. Selishchev, V. M. Sysoev**

Within the framework of fundamental thermodynamics theoretical approach to the influence of irradiation on thermodynamic properties of matter is considered. These properties are determined by the change of chemical potential of liquid and its components. It allows finding the changes of parameters of phase transitions and conditions of existence of different phases. Value and sign of changes depend on the properties of irradiated substance, rates of generation and relaxation. Solubility conditions of solids in irradiated liquid, which is consequence of change of chemical potentials, are obtained.

Поступила в редакцію 09.04.08,
после доработки – 24.07.08.