Гусаров В. В.^{*}, Альмяшев В. И.^{*}, Хабенский В. Б.^{**}, Бешта С. В.^{**}, Грановский В. С.^{**}

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ МЕЖДУ НЕСМЕШИВАЮЩИМИСЯ РАСПЛАВАМИ В УСЛОВИЯХ НЕИЗОТЕРМИЧНОСТИ СИСТЕМЫ

^{*}Институт химии силикатов им. И.В.Гребенщикова РАН, Россия, 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

^{**}ФГУП «Научно-исследовательский технологический институт им. А.П.Александрова», Россия, 188540, Сосновый Бор, Ленинградская область

На примере системы U–Zr–O проанализировано влияние перепада температур на границе контакта фаз на перераспределение компонентов между сосуществующими жидкими фазами. Показано, что в такой системе при рассматриваемых условиях возможно проявление не описанных ранее динамических эффектов в пограничных областях сосуществующих фаз. Эти эффекты имеют большое практическое значение, например, для прогнозирования поведения системы при тяжелых авариях на АЭС.

Введение. В реальных системах в ряде случаев возникает ситуация, при которой две или несколько сосуществующих фаз в течение длительного времени находятся при различных температурах. Если указанный промежуток времени больше времени релаксации процесса массопереноса компонентов, то в системе может устанавливаться некоторое стационарное распределение компонентов между фазами. Такая ситуация может возникнуть при сосуществовании жидких или жидких и газообразной фаз, т.е. фаз с высокой подвижностью компонентов, в случае различного по интенсивности тепловыделения в сосуществующих фазах и постоянного теплоотвода через границу системы.

B гипотетического качестве примеров ИЛИ реального существования таких систем можно привести следующие. При тяжелой аварии на атомной электростанции с плавлением активной зоны ядерного реактора образуется ванна расплава, которая имеет стратифицированную структуру. Сверху находится более легкий слой расплава, например, обогащенный металлическими компонентами – цирконием и железом, а под ним – расплав, содержащий оксиды урана, циркония и железа. Вследствие процессов энерговыделения в жидких фазах, отвода тепла через стенки корпуса реактора, активного перемешивания внутри каждой из стратифицированных фаз через некоторое время устанавливается постоянный перепад температур на границе контакта жидких фаз, который может достигать нескольких сотен градусов [1]. Аналогичная ситуация возникает при индукционной плавке в холодном тигле веществ, образующих расслаивающиеся жидкие фазы [2]. В этом случае разница температур сосуществующих фаз функцией жидких является интенсивности тепловыделения в каждой фазе и теплоотвода через границы контакта фаз.

Установление стабильного перепада температур между сосуществующими фазами может повлиять на распределение компонентов

Информация о распределении компонентов между НИМИ. между стратифицированными расплавами, имеющими различные значения температуры, представляет практический интерес. Так, в случае тяжелой расплавлением активной зоны ядерного реактора такая аварии с информация позволяет более точно прогнозировать сценарии развития аварии, а также промежуточные и конечную структуры ванны расплава [3]. При изучении фазовых равновесий С использованием метода индукционной плавки в холодном тигле [4] учет неизотермичности системы дает возможность более корректно интерпретировать результаты экспериментов.

Использование термодинамического подхода ДЛЯ расчета распределения компонентов между сосуществующими фазами в условиях отсутствия полного термодинамического равновесия в системе имеет достаточно давнюю историю. Например, в работах [5-7] для расчета распределения сосуществующими компонентов между фазами С ограниченной диффузионной подвижностью одного или нескольких компонентов был предложен и использован метод термодинамического расчета подобных псевдоравновесных состояний, получивший широкое распространение при анализе распределения компонентов между В работе сосуществующими минералами в горных породах. [8] проанализировано состояние систем, В которых устанавливаются механическое, термическое и фазовое равновесия, но не успевает установиться химическое равновесие (химическое сродство $A \neq 0$). В

работе [9] показана возможность расчета перераспределения компонентов между фазами в термоградиентных условиях. При этом подход к анализу подобных псевдоравновесий, базирующийся на методах классической термодинамики, как показано в работах [8, 9], дает практически те же результаты, при использовании подходов неравновесной что и термодинамики [10]. Приведенные выше примеры показывают, что методы классической термодинамики в ряде случаев могут быть использованы для анализа псевдоравновесных состояний в системах. Вместе тем. разработанный К настоящему времени аппарат С необратимых процессов [10, 11] термодинамики позволяет более корректно (с минимальным числом модельных допущений) рассмотреть вопрос о распределении компонентов в сосуществующих фазах при установлении стационарного состояния в системе с перепадом температур между фазами.

Перечисленные причины показывают актуальность проведения анализа влияния перепада температур между стратифицированными расплавами на перераспределение компонентов между ними. В качестве примера в работе рассматривается случай распределения компонентов между оксидным и металлическим расплавами в отсутствии и при наличии перепада температур между фазами в системе U–Zr–O.

Моделирование и расчеты. В связи с тем, что целью данной работы является определение вклада неизотермичности системы в распределение компонентов между сосуществующими фазами, а не

разработка термодинамической модели, позволяющей с предельной точностью описать распределение компонентов между сосуществующими расплавами в реальной системе, то в первом приближении рассмотрим систему U-Zr-O, как состоящую из двух расплавов – оксидного (U, Zr)O^{ox}_{2-x} и металлического (U, Zr)O^m_y. Здесь и далее верхний индекс указывает на принадлежность соответствующей величины оксидному расплаву (ох) или металлическому (m). Запись формул в таком виде объясняется нестехиометрией по кислороду расплава оксидов и наличием некоторого количества растворенного кислорода в расплаве металлов. Сосуществование указанных фаз возможно при определенном U–Zr–O [12, рис. 1]. соотношении компонентов В системе Перераспределение компонентов между сосуществующими фазами в такой системе будет сопряжено с протеканием гетерофазной химической реакции

$$UO_{2-x}^{ox} + ZrO_{y}^{m} = UO_{y}^{m} + ZrO_{2-x}^{ox}$$
(1)

В условиях термодинамического равновесия распределение компонентов между оксидным и металлическим расплавами может быть описано уравнением

$$R \ln \frac{a_{\text{UO}_{2-x}}^{\text{ox}} \cdot a_{\text{ZrO}_{y}}^{\text{m}}}{a_{\text{UO}_{y}}^{\text{m}} \cdot a_{\text{ZrO}_{2-x}}^{\text{ox}}} = -\frac{\mu_{\text{UO}_{2-x}}^{0^{\text{ox}}}(T) - \mu_{\text{ZrO}_{2-x}}^{0^{\text{ox}}}(T) - \mu_{\text{UO}_{y}}^{0^{\text{m}}}(T) + \mu_{\text{ZrO}_{y}}^{0^{\text{m}}}(T)}{T} = -\frac{\Delta G_{1}^{0}(T)}{T}, \quad (2)$$

где $a_{\text{UO}_{2-x}(\text{ZrO}_{2-x})}^{\text{оx}}$ – активность UO_{2-x}(ZrO_{2-x}) в оксидном расплаве; $a_{\text{UO}_y(\text{ZrO}_y)}^{\text{m}}$ – активность UO_y(ZrO_y) в металлическом расплаве; $\mu_{\text{UO}_{2-x}(\text{ZrO}_{2-x})}^{0^{\text{ox}}}(T)$ –

стандартное значение химического потенциала $UO_{2-x}(ZrO_{2-x})$ в оксидном расплаве; $\mu_{UO_y(ZrO_y)}^{0^m}(T)$ – стандартное значение химического потенциала $UO_y(ZrO_y)$ в металлическом расплаве; T – температура, K; R – универсальная газовая постоянная; $\Delta G_1^0(T)$ – изменение стандартной энергии Гиббса реакции (1).

Теперь рассмотрим случай, когда сосуществующие фазы находятся при разных значениях температуры, причем, указанные значения внутри каждой фазы постоянны (рис. 2), т.е. перепад температур реализуется на границе контакта фаз. Предположим, что в системе происходят такие процессы, которые поддерживают разность температур между фазами, т.е. в системе протекают необратимые тепловые процессы. Одновременно, в системе могут проходить также процессы массопереноса межли сосуществующими фазами и химические реакции. В дальнейшем будем считать, что система находится в состоянии близком к равновесию, т.е. использовано приближение линейной неравновесной быть может термодинамики, когда обобщенные термодинамические потоки пропорциональны термодинамическим силам и выполняются соотношения взаимности Онзагера [13]. Базируясь на теореме о минимуме производства энтропии [14], с учетом принципа симметрии Кюри, свидетельствующего об отсутствии эффектов взаимности между химической реакцией и процессами тепло- или массопереноса, а также пренебрегая значениями коэффициентов взаимности, описывающими интерференцию между

процессами диффузии различных компонентов, можно показать, что условие стационарного состояния системы примет вид

$$\left(\frac{\widehat{a}_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}}\left(T^{\mathrm{ox}}\right)\cdot\widehat{a}_{\mathrm{ZrO}_{y}}^{\mathrm{m}}\left(T^{\mathrm{m}}\right)}{\widehat{a}_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{m}}\left(T^{\mathrm{m}}\right)\cdot\widehat{a}_{\mathrm{ZrO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}}\left(T^{\mathrm{ox}}\right)}\right)_{\mathrm{noneq}} = \left(\frac{a_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}}\cdot a_{\mathrm{ZrO}_{y}}^{\mathrm{m}}}{a_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{m}}\cdot a_{\mathrm{ZrO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}}}\right)_{\mathrm{eq}(T=T^{\mathrm{m}})} \cdot K(T^{\mathrm{ox}},T^{\mathrm{m}}), \quad (3)$$

ГДЕ
$$K(T^{\text{ox}},T^{\text{m}}) = e^{\frac{\delta_{\text{UO}_y} - \delta_{\text{ZrO}_y}}{R}} \cdot e^{-\frac{1}{R} \left(\mu_{\text{UO}_{2-x}}^{0^{\text{OX}}}(T^{\text{m}}) - \mu_{\text{ZrO}_{2-x}}^{0^{\text{OX}}}(T^{\text{m}}) \right) \left(\frac{1}{T^{\text{ox}}} - \frac{1}{T^{\text{m}}}\right)} \cdot e^{-\frac{T^{\text{OX}}}{P_{\text{ZrO}_{2-x}}} - \frac{\sigma_{\text{PUO}_{2-x}}}{RT^{\text{OX}}} \left(1 - \frac{T^{\text{m}}}{T}\right) dT}, (4)$$

 $\hat{a}_{UO_{2-x}(ZrO_{2-x})}^{ox}(T^{ox})$ – активность UO_{2-x}(ZrO_{2-x}) в оксидном расплаве; $\hat{a}_{UO_{y}(ZrO_{y})}^{m}(T^{m})$ – активность UO_y(ZrO_y) в металлическом расплаве в неравновесных условиях, $\overline{c}_{pUO_{2-x}(ZrO_{2-x})}^{ox}$ – парциальная теплоемкость при постоянном давлении UO_{2-x}(ZrO_{2-x}) в оксидном расплаве, $\delta_{UO_{y}}$ и $\delta_{ZrO_{y}}$ – некоторые параметры, зависящие от коэффициентов взаимности и собственных коэффициентов [10].

Как следует из выражений (3)–(4), отличие между равновесным (при температуре $T=T^m$) и стационарным распределением компонентов можно связать с двумя группами факторов. Первая группа связана с эффектом Соре [15] при тепло- и массопереносе (первый сомножитель в выражении (4)). Вклад этого эффекта в различие распределения компонентов между сосуществующими фазами в равновесных и термоградиентных условиях определяется значением

$$\delta_{\mathrm{UO}_{y}} - \delta_{\mathrm{ZrO}_{y}} = -\left(\frac{1}{T^{\mathrm{ox}}} - \frac{1}{T^{\mathrm{m}}}\right) \left(\frac{L_{\mathrm{th,dif}(\mathrm{UO}_{y})}}{L_{\mathrm{dif}(\mathrm{UO}_{y})}} - \frac{L_{\mathrm{th,dif}(\mathrm{ZrO}_{y})}}{L_{\mathrm{dif}(\mathrm{ZrO}_{y})}}\right),\tag{5}$$

где $L_{\text{th,dif}(\text{UO}_y)}$ и $L_{\text{th,dif}(\text{ZrO}_y)}$ – коэффициенты взаимности, $L_{\text{dif}(\text{UO}_y)}$ и $L_{\text{dif}(\text{ZrO}_y)}$ – собственные феноменологические коэффициенты, связывающие массоперенос (J_{dif}) с градиентами температуры и химического потенциала [10]:

$$J_{\mathrm{dif}(\mathrm{UO}_{y},\mathrm{ZrO}_{y})} = L_{\mathrm{th},\mathrm{dif}(\mathrm{UO}_{y},\mathrm{ZrO}_{y})} \frac{\partial T^{-1}}{\partial h} - L_{\mathrm{dif}(\mathrm{UO}_{y},\mathrm{ZrO}_{y})} \frac{\partial \left(\mu_{(\mathrm{UO}_{y},\mathrm{ZrO}_{y})}T^{-1}\right)}{\partial h}, \qquad (6)$$

где *h* – пространственная координата. Величина этого эффекта, как правило, незначительна. По крайней мере, как показано в работах [16, 17], для систем железо–углерод и уран–водород, т.е. систем, близких по химической природе к рассматриваемым, этот эффект настолько мал, что им можно в первом приближении пренебречь.

Вторая группа факторов связана с различием термодинамических свойств компонентов при температурах T^{ox} и T^m. Отметим, что соответствующий выражающийся вклад, вторым И третьим сомножителями в выражении (4), может быть получен исходя из представлений об установлении псевдоравновесия в системе. Следует образом различия между равновесным заметить, ЧТО неявным И распределениями компонентов в термоградиентных стационарным условиях связано также с различиями в значениях активности компонентов при разных температурах. Выделяя данный вклад в различия между равновесным и термоградиентным распределением компонентов В сосуществующих фазах в явном виде и предполагая, что коэффициенты активности (γ_i) в равновесных условиях $a_i = \gamma_i \cdot x_i$ и в неравновесных условиях $\hat{a}_i = \hat{\gamma}_i \cdot \hat{x}_i$ имеют одинаковый вид $(\hat{\gamma}_i(T, \{x_j\}) = \gamma_i(T, \{x_j\})),$

представим выражения (3), (4) в виде

$$\left(\frac{\widehat{x}_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}} \cdot \widehat{x}_{\mathrm{ZrO}_{y}}^{\mathrm{m}}}{\widehat{x}_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{m}} \cdot \widehat{x}_{\mathrm{ZrO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}}}\right)_{\mathrm{noneq}} = \left(\frac{x_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}} \cdot x_{\mathrm{ZrO}_{y}}^{\mathrm{m}}}{x_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{m}} \cdot x_{\mathrm{ZrO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}}}\right)_{\mathrm{eq}(T=T^{\mathrm{m}})} \cdot K_{\gamma} \cdot K(T^{\mathrm{ox}}, T^{\mathrm{m}}),$$
(7)

ГДе
$$K_{\gamma} = \frac{\gamma_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}} \left(T^{\mathrm{m}}, x_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}}\right) \cdot \gamma_{\mathrm{ZrO}_{2-x}}^{\mathrm{m}} \left(T^{\mathrm{m}}, x_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{m}}\right)}{\gamma_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{m}} \left(T^{\mathrm{m}}, x_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{m}}\right) \cdot \gamma_{\mathrm{ZrO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}} \left(T^{\mathrm{m}}, x_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{m}}\right)} \cdot \frac{\gamma_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{m}} \left(T^{\mathrm{m}}, \widehat{x}_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{m}}\right) \cdot \gamma_{\mathrm{ZrO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}} \left(T^{\mathrm{ox}}, \widehat{x}_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}}\right)}{\gamma_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}} \left(T^{\mathrm{m}}, x_{\mathrm{UO}_{2-x}}^{\mathrm{ox}}\right) \cdot \gamma_{\mathrm{ZrO}_{y}}^{\mathrm{ox}} \left(T^{\mathrm{m}}, \widehat{x}_{\mathrm{UO}_{y}}^{\mathrm{ox}}\right)}\right)}.$$
 (8)

В случае, когда влиянием различия в составе фаз в равновесных и неравновесных условиях на величины $\gamma^{\text{ox}(m)}$ можно пренебречь, выражение (8) принимает вид

$$K_{\gamma} \approx \frac{\gamma_{\text{UO}_{2-x}}^{\text{ox}}\left(T^{\text{m}}, x_{\text{UO}_{2-x}}^{\text{ox}}\right)}{\gamma_{\text{UO}_{2-x}}^{\text{ox}}\left(T^{\text{ox}}, \hat{x}_{\text{UO}_{2-x}}^{\text{ox}}\right)} \cdot \frac{\gamma_{\text{ZrO}_{2-x}}^{\text{ox}}\left(T^{\text{ox}}, \hat{x}_{\text{UO}_{2-x}}^{\text{ox}}\right)}{\gamma_{\text{ZrO}_{2-x}}^{\text{ox}}\left(T^{\text{m}}, x_{\text{UO}_{2-x}}^{\text{ox}}\right)}.$$
(9)

Отметим, что K_{γ} может внести сколь-нибудь значительный вклад в отличие между равновесным и термоградиентным распределением компонентов только при достаточно большой разнице в температурах сосуществующих фаз. Особенно большим этот вклад может оказаться в случае существенных изменений в строении расплава при изменении температуры. Такие изменения, как показывают многочисленные исследования [18–20], происходят вблизи температуры плавления.

Для расчета распределения компонентов между сосуществующими фазами (оксидным и металлическим расплавами) в системе U–Zr–O в условиях существования перепада температур на границе контакта фаз на выражения (7) необходимы сведения о распределении основании компонентов при термическом равновесии в системе. Данные о распределении компонентов были равновесном взяты ИЗ работы [12, рис. 1]. Результаты расчета распределения урана между металлическим и оксидным расплавами в условиях перепада температур между фазами, проведенные на основании предложенных соотношений приведены на рис. 3.

Обсуждение результатов. Анализ полученных результатов показывает, что перепад температур между сосуществующими фазами может заметно сказаться на перераспределении компонентов между ними (рис. 3).

Отметим, что, как следует из анализа результатов расчета распределения компонентов между оксидными и металлическими расплавами, повышение или понижение температуры металлического расплава относительно температуры оксидного расплава приводит к увеличению содержания того или иного компонента в металлическом и оксидном расплавах по сравнению с соответствующими значениями в условиях теплового равновесия (рис. 3). Несмотря на то что, как показали расчеты (рис. 3), при наличии перепада температур на границе контакта фаз само изменение концентрации компонентов в сосуществующих фазах относительно невелико по сравнению с соответствующими значениями в условиях термического равновесия, в системе может наблюдаться ряд

новых динамических эффектов. Прежде всего следует указать на возможность фазового расслаивания в области границы контакта фаз, происходящего вследствие пересыщения расплава одним из компонентов (рис. 3). Динамика фазового расслаивания может быть описана с использованием различных моделей, например, как в [21]. В данной работе, описывая количественно динамические не процессы В сосуществующих фазах, укажем только на качественные эффекты, которые могут наблюдаться в рассматриваемой системе. В зависимости от соотношения скоростей диффузии компонентов через границу раздела фаз, образования и роста зародышей новых фаз в области границы раздела фаз и скоростей перемещения телесных областей указанных фаз могут формироваться различные конфигурации фазовой неоднородности в сосуществующих расплавах (рис. 4). Перенос телесных областей образовавшихся фаз может происходить либо по направлению к границе раздела фаз под действием Архимедовой силы или силы поверхностного натяжения, либо по направлению конвективных потоков внутри жидких фаз (рис. 4, *a*). В качестве особого варианта конфигурации динамической картины распределения фаз можно выделить случай спинодального (быстрого) фазового расслаивания вблизи границы раздела фаз за счет возможного значительного пересыщения в данной области. В этом случае возникает новый тип неустойчивости плоской межфазной границы, обусловленный фазовой неустойчивостью приграничных областей (рис. 4, б).

Заключение. Показано, что при продолжительном существовании перепада температур на границе контакта двух несмешивающихся жидкостей между ними происходит обмен компонентами, который приводит к фазовому расслоению в сосуществующих расплавах в области границы их контакта, а при определенных условиях – к формированию динамической неплоской границы раздела фаз.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-08-49971).

Список литературы

- Hofmann P., Hagen S., Schanz G. and Skokan A. Reactor core materials interactions at very high temperatures // Nucl. Safety. 1989. V. 87. P. 146– 186.
- Петров Ю. Б. Индукционная плавка окислов. Л.: Энергоатомиздат. 1983. 104 с.
- Tuomisto H., Theofanous T. G. A consistent approach to severe accident management // Nucl. Eng. Des. 1994. V. 148. P. 171–183.
- Bechta S. V., Krushinov E. V., Almjashev V. I., Vitol S. A., Mezentseva L. P., Petrov Yu. B., Lopukh D. B., Khabensky V. B., Barrachin M., Hellmann S., Froment K., Fischer M., Tromm W., Bottomley D., Defoort F.,

Gusarov V. V. Phase diagram of the ZrO₂–FeO system // J. Nucl. Mater. 2006. V. 348. P. 114–121.

- Коржинский Д. С. Теоретические основы анализа парагенезиса минералов. М.: Наука, 1973. 288 с.
- Жариков В. А. Основы физико-химической петрологии. М.: Изд. МГУ, 1976. 420 с.
- Кузнецов А. Д., Эпельбаум М. Б. К вопросу о парциальных мольных величинах в системе Коржинского // Геохимия. 1989. № 8. С. 1200– 1210.
- Первухин О. К. Равновесие жидкость-пар в многокомпонентной химически неравновесной системе // ЖФХ. 1995. Т. 69. № 10. С. 1754– 1757.
- Гусаров В. В., Альмяшев В. И., Бешта С. В., Хабенский В. Б., Грановский В. С. Влияние неизотермичности системы на распределение компонентов между двумя фазами // Матер. II междунар. конф. «Металлургия цветных и редких металлов». Красноярск: ИХХТ СО РАН, 2003. Т. 1. С. 129–130.
- Гленсдорф П., Пригожин И. Термодинамическая теория структуры, устойчивости и флуктуаций. М.: Едиториал УРСС, 2003. 280 с.
- Lupis C. H. P. Chemical Thermodynamics of Materials.
 N. Y.: Prentice-Hall, 1983. 581 p.
- Politis C. Untersuchungen im Dreistoffsystem Uran–Zirkon–Sauerstoff.
 Report KfK (Kernforschungszentrum Karlsruhe) 2167. 1975.

- Onzager L. Reciprocal Relations in Irreversible Processes // Phys. Rev.
 1931. V. 37. P. 405–426; 1931. V. 38. P. 2265–2279.
- Prigogine I. Etude thermodynamique des Phenomenes Irreversibles. Liege: Desoer, 1947. 143 p.
- 15. Stark J. P. Solid State Diffusion. N. Y.: J. Wiley & Sons. 1976.
- 16. *Shewmon P*. The thermal diffusion of carbon in α and γ iron // Acta Met. 1960. V. 8. P. 605–611.
- 17. Sawatzky A. Hydrogen in zircaloy-2: its distribution and heat of transport // J. Nucl. Mater. 1960. V. 2. N 4. P. 321–328.
- Ватолин Н. А., Пастухов Э. А. Дифракционные исследования высокотемпературных расплавов. М.: Наука, 1980. 188 с.
- Денисов В. М., Белоусова Н. В., Истомин С. А., Бахвалов С. Г., Пастухов Э. А. Строение и свойства расплавленных оксидов. Екатеринбург: УрО РАН, 1999. 500 с.
- 20. Уббелоде А. Р. Расплавленное состояние вещества. М.: Мир, 1982.
 376 с. (Ubbelohde A. R. The molten state of matter: melting and crystal structure. N. Y.: Wiley, Chichester, 1978. 454 р.)
- Коваленко А. Н. Регуляция и термодинамическая устойчивость неравновесных процессов преобразования энергии // Труды ЦКТИ. 1996. Вып. 281. С. 53–62.



Рис. 1. Фазовые соотношения в системе ZrO_{0.51}–UO₂. Сплошными линиями изображена высокотемпературная область равновесной фазовой диаграммы по данным работы [12].

Точки 1, 2, 3 – расчетные составы в условиях перепада температур на границе раздела фаз. $T_i^{\rm m}(i=1, 2, 3)$ и $T^{\rm ox}$ – температуры сосуществующих металлического и оксидного расплавов.



Рис. 2. Перераспределение компонентов между оксидным и металлическим расплавами при возникновении перепада температур на границе раздела фаз ($T^{\rm m} > T^{\rm ox}$).

[ZrO_y] и [UO_{2-x}] – концентрации соответствующих компонентов в металлическом и оксидном расплавах; стрелки указывают направление массопереноса компонентов в сосуществующих фазах.



Рис. 3. Распределение компонентов между сосуществующими фазами при термическом равновесии $T^{m} = T^{ox}$ (сплошная линия) и в условиях перепада температур на границе раздела фаз $T^{m} = T^{ox} + 100^{\circ}$ С (штриховая линия).



Рис. 4. Различные конфигурации фазовой неоднородности в сосуществующих расплавах в зависимости от соотношения скоростей диффузии компонентов через границу раздела фаз, образования и роста зародышей новых фаз в области границы раздела фаз и скоростей перемещения телесных областей указанных фаз.

а – большие конвективные потоки, фазообразование происходит
в широкой области, как примыкающей, так и относительно
удаленной от границы раздела несмешивающихся расплавов;

 б – высокая
 скорость
 фазообразования
 в
 области,

 непосредственно примыкающей к границе раздела расплавов.

1 – направление действия Архимедовой силы и силы
 поверхностного натяжения, 2 – направление конвективных
 потоков, 3 – направление массопереноса компонентов в
 сосуществующих фазах.