

ПРОБЛЕМА КРИТИЧЕСКОЙ ТОЧКИ УРАНА

И.Л. Иосилевский¹, В.К. Грязнов², А.В. Украинец¹, Е.А. Ромадинова¹

¹Московский физико-технический институт (ГУ), Москва, Россия

²Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Данные о высокотемпературных свойствах уравнения состояния (УРС) металлов, включая критические параметры (КП) перехода газ-жидкость, необходимы для разработки перспективных энергоустройств [1] и для решения проблемы безопасности ядерных реакторов. Это особенно важно для урана и уран-содержащих компаундов [1],[2]. Кроме того, физический интерес к свойствам металлов в окрестности критической точки обусловлен ожиданием искажения свойств перехода газ-жидкость в металлах под влиянием сильного кулоновского взаимодействия [3], а также возможного проявления в этом диапазоне параметров дополнительного гипотетического «плазменного фазового перехода» (Норман и Старостин, 1970) (см. [4]). Параметры критической точки (КТ) для большинства металлов (исключая щелочные и ртуть), труднодоступны для экспериментального измерения. Основу сегодняшних знаний параметров критической точки (КТ) для большинства металлов, включая металлический уран и его соединения (UO_2 , UN, UC etc.) составляют теоретические оценки. Доминирующими среди них являются оценки на основе далекой экстраполяции известных низкотемпературных свойств конденсированной фазы. Эта процедура существенно не единственна [5],[6] и приводит к крайней неопределенности в результатах оценок критической температуры урана: от $T_c \sim 11 \div 13$ kK (Grosse, 1961; Фортов и др. [7],[8],[9],[10],[11]) до $T_c \sim 5000 \div 6000$ K (Young, 1977 [12]; Иосилевский, 1991 [5]). Альтернативный подход опирается на гипотезу о «плазменной» природе критического состояния в металлах (Ликальтер, 1981) и оценивает критическую температуру, исходя из величины потенциала ионизации. Это дает $T_c \approx 9000$ K [3],[13]. Обсуждаемое противоречие показано на рис. 1.

Очевидно, что теоретические оценки параметров КТ урана находятся в явном противоречии, и противоречие такого масштаба является чрезвычайным [5],[6]. Это противоречие становится еще более красноречивым при сравнении конкурирующих предсказаний высокотемпературной части кривой давления паров урана, $P_s(T_s)$ со справочными и экспериментальными данными (Рис.2).

Помимо урана наличие обсуждаемой аномалии характерно для целой группы металлов - V, Co, Mo, Ta, W и др. Оно непосредственно связано [5],[22] с низкой величиной безразмерного параметра $\eta^* \equiv kT_o^*/\Delta_s H^0$, которая для этой группы составляет: $\eta^* \sim 0.15 \div 0.20$. Для сравнения - в «благополучных» Li, Al, Cu $\eta^* \approx 0.3$ (здесь $\Delta_s H^0$ – теплота сублимации, T_o^* – характерная температура границы кипения: $T_o^* \equiv T_{\text{melt}} + (\alpha_P)^{-1}$, где $\alpha_P \equiv \rho^{-1}(\partial \rho / \partial T)_P$ – коэффициент термического расширения.)

Среди возможных объяснений обсуждаемого противоречия теоретических оценок параметров критической точки урана можно выделить три главных [5],[6]:

(А) – Ошибочность существующих экспериментальных данных:

- одновременная ошибка в четырех согласующихся между собой статических [14] и динамических [12][19][16] измерениях плотности жидкого урана $\rho_{\text{ж}}(T)$.
- в согласующихся между собой измерениях давления насыщения урана $P_s(T_s)$ при $T \leq 5000$ K [18] и [19] (см. рис.1).
- в измерениях теплоты сублимации $\Delta H_s(T_s)$ [20] и теплоемкости жидкого урана до $T \leq 5000$ K [19], служащих базой для справочных данных по давлению паров, рекомендованных в [20]

(В) – Искажения (аномалии) традиционной формы границы равновесия газ-жидкость при $T \rightarrow T_c$ и прежде всего:

- потеря выпуклости фазовой границы урана в $\rho \leftrightarrow T$ координатах («язык» в сторону высоких температур на кривой $\rho_{\text{ж-г}}(T)$)
- аномальное искривление вверх кривой насыщения урана $P_s(T_s)$ при $T \rightarrow T_c$ (аномальная потеря квазилинейности в координатах $\ln P \leftrightarrow 1/T$)

(С) – Аномальные характеристики высокотемпературной части фазовой границы испарения урана:

- аномально низкое значение критического фактора сжимаемости $Z_c \equiv (PV/RT)_c \ll 1$

- аномально высокая асимметрия фазовой границы урана в ρ - T координатах (аномально низкое отношение плотности в критической точке к «нормальной» плотности урана: $\rho_c/\rho_0 \ll 1$).

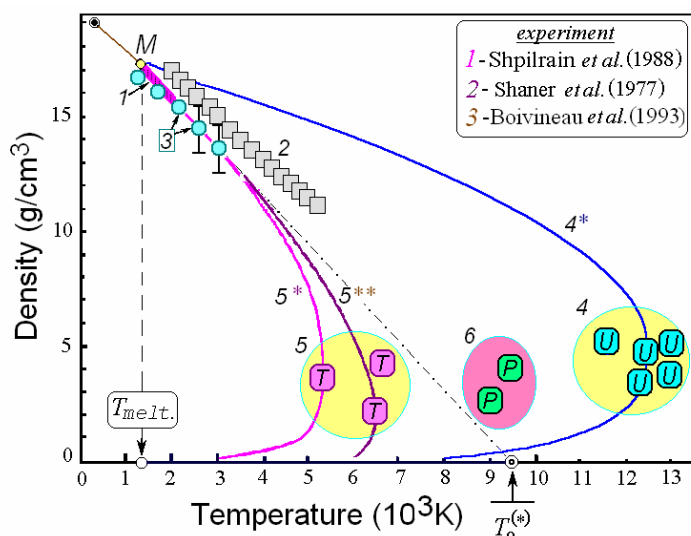


Рисунок 1. Оценки границы равновесия газ-жидкость и параметров критической точки (КТ) урана.

Экспериментальные измерения плотности жидкого урана (термическое УРС): 1 – $p \sim 0$ [14]; 2 – ($p \cong 0.4$ ГПа) [15] (см. [12]); 3 – изобарическое расширение [16]. Теоретические оценки критической точки: 4 – на основе calorического УРС конденсированного урана [7],[8],[9],[10],[11]; 5 – на основе данных измерения изобарического расширения жидкого урана [12],[5]; 6 – на основе «плазменной гипотезы» А. Ликальтера [3],[13]. Реконструкция границы двухфазной области: 4* – на основе calorического УРС конденсированного урана (код SANA-U(H)) [5],[6]; 5* и 5** – на основе термического УРС жидкого урана [14] (см. подробнее [5],[6]); 5* – с использованием принципа «соответственных состояний» и калибровки [14] по известной границе испарения жидкого цезия; 5** – с использованием аппроксимации границы равновесия газ-жидкость [17]; Штрих-пунктир – линейная экстраполяция плотности жидкого урана $\rho_{liquid}(T)$ [14] к пределу T_c^* , М – точка плавления.

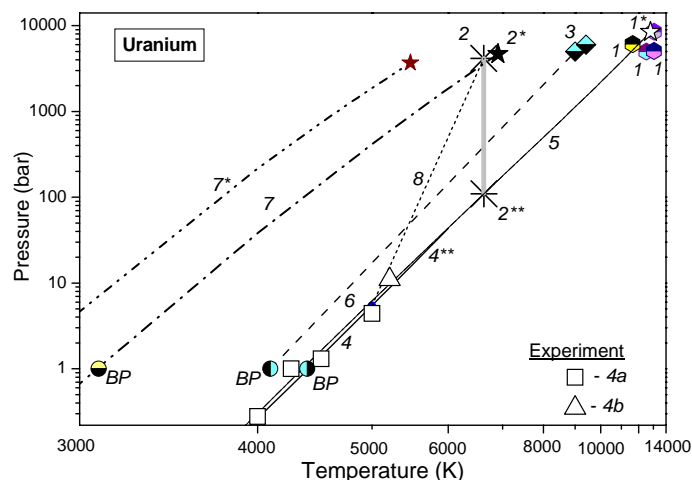


Рисунок 2. P - T диаграмма урана.

Оценки критической точки: 1 – на основе calorических свойств жидкого U ([7],[8],[9],[10],[11] и др.); 2, 2*, 2** – на основе термических свойств жидкого U [12],[5]; 3 – на основе «плазменной» гипотезы [3],[13]; Давление паров $P_s(T_s)$: 4a – эксперимент [18]; 4b – точка кипения при $P = 1,1$ МПа [19]; 4 – рекомендация справочника [20]; 5 – расчет по химической модели с калибровкой по calorическим свойствам жидкости (звезда – крит. точка); 6 – гипотетическая кривая насыщения урана [13], совместимая с «плазменной» гипотезой [3] (BP – точка кипения); 7 – расчет по химической модели (код SANA-U [21],[6]) с параметрами УРС рекомендованными в [12] (2* – крит. точка); 7* – то же с калибровкой по экспериментальным данным термическим свойствам жидкости [14]; 8 – гипотетический ход кривой насыщения, совмещающий справочные данные [18][20] с критической точкой (2 и 2*).

Решение обсуждаемой проблемы и вопрос об истинных параметрах критической точки урана (и ряда его соединений) в настоящий момент остается открытым. Любое из объяснений (А, В) требует экспериментальной проверки. Вместе с тем анализ указанных противоречий заставляет искать возможность аномалии в свойствах фазового равновесия в плазме урана в сравнении с переходом газ-жидкость в «хороших» металлах [5]. Результаты исследования перехода газ-жидкость в модели однокомпонентной плазмы [22] и изучение аномальных свойств неконгруэнтного фазового равновесия в плазме двуокиси урана [2] дают ряд серьезных аргументов для объяснения возможности таких аномалий.

Обсуждаемое противоречие в существующих оценках критических параметров урана делает актуальным как обсуждение надежности существующих экспериментальных данных, так и перспектив постановки новых решающих экспериментов. Среди возможных вариантов такого эксперимента можно выделить три схемы, реализация которых представляется реалистичной:

(1) Измерение давления насыщенных паров $P_s(T_s)$ урана (и других «аномальных» металлов W, Co, Mo и др.) в рамках традиционной техники поверхностного лазерного нагрева, использованной для аналогичных измерений для диоксида урана [23]. Используя специальный прием [24] диапазон измерений для UO_2 удалось поднять до $P \sim 15$ МПа и $T \sim 6500$ К. Можно ожидать успешного проведения аналогичных измерений для $P_s(T_s)$ урана. Согласно рис.2 существующая неопределенность в температуре кипения во всем диапазоне давлений $P \sim 0,1\div 15$ МПа очень велика: $\Delta T \sim 1000$ К. Особенно ценной было бы измерение $P_s(T_s)$ урана при $P > 15$ МПа для проверки гипотетического искривления кривой $P_s(T_s)$ (см. линию 8 на рис.2).

(2) Аналогичное измерение $P_s(T_s)$ урана в рамках квази-изобарического нагрева тонкого образца урана (а также и диоксида урана) в «тепловом резервуаре» гелия, сжатого ударной волной [25].

(3) Измерение параметров теплового расширения твердого и жидкого урана (и диоксида урана) [26] при квази-однородном объемном нагреве исследуемого конденсированного образца с размерами: $\sim 2 \times 2 \times 10$ мм в пучке высокоэнергетичных (~ 100 МэВ/ион) тяжелых ионов (НІВ) с реально достигнутым сегодня суммарным энерговкладом $\sim 1 \div 3$ кДж/г. Возможность такого измерения опирается на идею [26],[27] реализовать в рамках техники импульсного нагрева тяжелыми ионами двух нетрадиционных для НІВ режимов нагрева: (i) – квази-изобарического ($P \approx \text{const}$) и (ii) - режима отслеживания кривой насыщения ($P \approx P_s(T_s)$). Для достижения обоих этих режимов в рамках относительно короткого импульса НІВ предлагается облучать *высокодисперсные пористые образцы* исследуемого материала. Оценки показывают, что при достаточно реалистичной дисперсности зерен образца ($d \sim 1$ мкм) и характерной длительности импульса НІВ ($\tau_{\text{НІВ}} \sim 100$ нс) и скорости звука конденсированного материала зерен ($a \sim 5$ км/сек) гидродинамическое время выравнивания давления в зерне ($\tau_d \equiv d/a \sim 2$ нс) много меньше как длительности импульса $\tau_{\text{НІВ}}$, так и гидродинамического времени всего образца ($\tau_D \equiv D/a \sim 1$ мкс) так что выполняется неравенство: $\tau_d \equiv d/a \ll \tau_{\text{НІВ}} < \tau_D \equiv D/a$. Основная идея состоит в том, что весь процесс нагрева пористого образца четко разделяется на два этапа:

- Квази-свободное расширение зерен вплоть до момента полного исчерпания свободного межзеренного пространства (квази-изобарический этап нагрева), либо режим «слежения» вдоль кривой насыщения ($P \approx P_s(T_s)$)
- Дальнейший квази-изохорический режим нагрева сплошного (предположительно жидкого) материала.

Предполагается, что переход от первого этапа ко второму должен сопровождаться резким скачком давления [26],[27],[28], фиксация которого определит момент достижения хорошо контролируемой степени теплового расширения образца (при точно известной его пористости). В сочетании с независимо контролируемой величиной энерговклада пучка ($\Delta H_{\text{НІВ}}$) оба измерения дадут информацию о величине коэффициента калорического расширения материала – $(\partial p / \partial H)_P$ {либо $(\partial p / \partial H)_{\text{Sat}}$ }. Дополнительное же измерение температуры образца даст информацию уже о теплоемкости и коэффициенте термического расширения материала – C_P и $(\partial p / \partial T)_P$ {либо $(\partial p / \partial T)_{\text{Sat}}$ }. Следует подчеркнуть, что в обоих случаях нет необходимости *полностью* испарять облучаемый образец конденсированного урана или его диоксида. Фактически для проведения обсуждаемой экспериментальной проверки требуется ис-

парение лишь малой доли облучаемого конденсированного образца. Это означает, что объемный энерговклад от пучка тяжелых ионов необходим главным образом для нагрева конденсированной фазы образца до точки начала испарения. Термодинамические вычисления с использованием кода SANA-VI [2][28] показывают, что для нагрева конденсированного образца урана и диоксида урана до температуры $T \sim 7000$ К необходим минимальный энерговклад: $\Delta H \approx 1.3$ кДж/г (для урана) и $\Delta H \approx 2.7$ кДж/г (для UO_2).

Важной в этом отношении также является адекватная интерпретация уже существующих экспериментов по изоэнтропическому расширению ударно сжатого урана [29]. В настоящей работе кинематические данные $U(P)$ [29] (U – массовая скорость, P – давление) для одной из изоэнтроп, выходящей из точки с параметрами $U_0 = 3.49$ км/с, $P_0 = 71.5$ ГПа на ударной адиабате пористого урана ($m = 4.76$), были проинтегрированы вдоль кривой $U^*(P)$, интерполирующей данные эксперимента. Полученная в результате этой процедуры термодинамическая информация – поведение внутренней энергии, как функция давления расширения на изоэнтропе $E(P)_s$, сравнивалась с теоретическими вариантами фазовой границы испарения в P - E координатах (Рис.3). Полученные результаты показывают, что слабый излом, наметившийся на изоэнтропе в районе $P = 1$ ГПа, в целом соответствует излому от пересечения высокотемпературного, «калорического» варианта границы испарения с $T_c \approx 12790$ К и $P_c \approx 845$ ГПа, рассчитанного с помощью кода SANA-U, и не соответствует «термическому» варианту этой границы ($T_c \approx 5460$ К и $P_c \approx 367.5$ ГПа). Этот факт подчеркивает целесообразность проведения аналогичного сравнения для всей совокупности результатов эксперимента [29] [30].

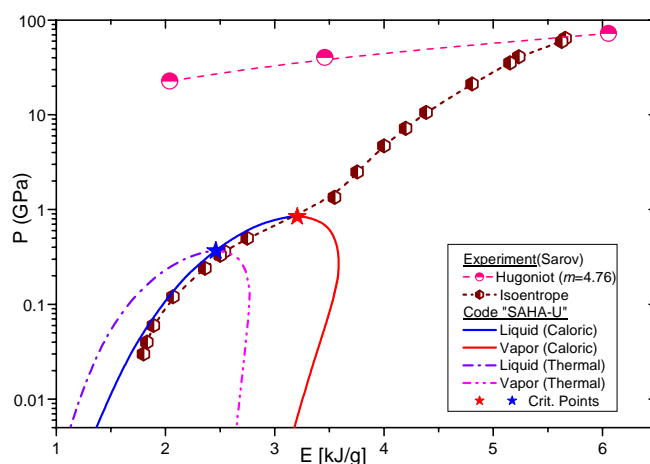


Рисунок 3. Параметры изоэнтропического расширения урана. Экспериментальные данные [29] в сравнении с двумя вариантами расчета границы фазового перехода газ-жидкость по химической модели (код SANA-U): «термическим» (кривые 5*, 5** на Рис.1 и кривая 7* на Рис.2) и «калорическим» (кривая 4* на Рис.1 и 5 на Рис.2).

В рамках подготовки нового эксперимента в рамках идеи квази-изобарического режима объемного нагрева образца урана под действием пучка тяжелых ионов (НІВ) [26],[27],[28] в настоящей работе было проведено численное моделирование [31] газодинамики расширения тонкой урановой фольги ($\delta \sim 20$ μm) идеализированным прямоугольным импульсом НІВ с длительностью $\tau \sim 300$ ns и энерговкладом $\Delta E \sim 1$ кДж/г. В расчетах, развивающих методику [31], использовалось реальное многофазное уравнение состояния урана (жидкого и газо-плазменного), рассчитанное в рамках модифицированной химической модели плазмы с использованием кода SANA-U [5],[6]. На Рис.4 показано траектория движения поверхности фольги урана, представляющее собой суперпозицию плавного квази-изобарического расширения мишени на стадии нагрева ($t < \tau$) и микроколебаний поверхности на стадии релаксации ($t > \tau$). Расчет проводился без учета затухания колебаний и призван проиллюстрировать главную идею, состоящую в том, что точное измерение перемещения границы фольги, например традиционными методами лазерной интерферометрии, если нагреваемым материалом является металл (U), или модификацией метода [32], если это керамика (UO_2), позволит связать результаты измерений с термодинамическими параметрами образца: Измерение темпа расширения образца на

стадии нагрева ($t < \tau$) позволит получить прямую информацию о коэффициенте термического расширения материала. Измерение же частоты колебаний – о величине скорости звука материала мишени, а амплитуды колебаний – дополнительно и о его коэффициенте Грюнайзена.

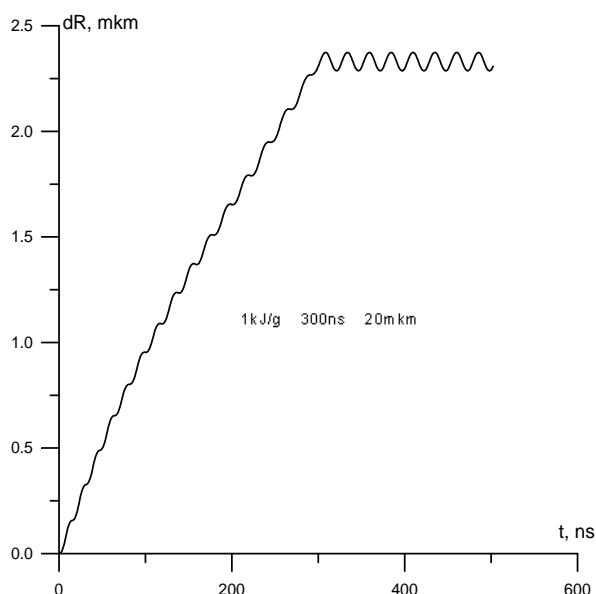


Рисунок 4. Численное моделирование (код [31]) расширения поверхности тонкой урановой фольги (20 мкм), объемно нагреваемой прямоугольным импульсом пучка тяжелых ионов с суммарным энерговыделением $\Delta E \sim 1$ кДж/г и длительностью $\tau = 300$ нс.

Работа поддержана грантами CRDF № MO-011-0, МНТЦ 2107, а также Программой научных исследований Президиума РАН «Теплофизика и механика экстремальных энергетических воздействий» и Научной программой МинВуз-Минатом РФ, 2004 г. и грантом Минатом-МФТИ № 775-04.

Список литературы

1. Теплофизика рабочих сред газозащитного ядерного реактора (ред. В.М.Иевлев) М.: Атомиздат, 1980
2. Иосилевский И.Л. Грязнов В.К. и др. // Вопросы Атомной Науки и Техники (ВАНТ). 2003, вып.1(61), с.3; I.Iosilevski, G.Hyland, et al. // Int. Journ. Thermophys., 2001, v.22, p.1253; C.Ronchi I.Iosilevskiy, E.Yakub, Equation of State of Uranium Dioxide, Berlin: Springer, 2004, 366 PP.; INTAS-93-66 Final Reports 1997, 1999, JRC, Institute for Transuranium Elements, Karlsruhe, Germany.
3. А.А. Ликальтер // ДАН СССР, 1981. т.269. с.96; УФН. 2000. т.170. с.831; Physica Scripta, 1997. v.55. p.114.
4. Иосилевский И.Л. Старостин А.Н. Проблема термодинамической устойчивости и фазовых переходов в низкотемпературной плазме, "Энциклопедия Низкотемпературной Плазмы", т.1 /Ред. В.Е.Фортов, М.: НАУКА, 2000, сс.327-339.
5. И.Л. Иосилевский // Физика экстремального состояния вещества / Ред. В.Е.Фортов, М.: ИВТАН, вып. 1991, с.106 // вып. 2002, Черногоровка: ИХПФ РАН, с.37 / вып. 2003, Черногоровка: ИХПФ РАН, с.128.
6. I. Iosilevskiy, V. Gryaznov // J. Nuclear Materials. 2005. (in press).
7. В.Е. Фортов, Дремин А.Н., Леонтьев А.А. // ТВТ 13 1072 (1975),
8. V. Grosse, // J. Inorg. Nucl. Chem., 22 (1961) 23.
9. D. Young, B. Alder, // Phys. Rev. 1971, v.A 3, p.364.
10. G. Gathers, J. Shaner, D. Young // Phys. Rev. Lett. V.33 (1974) p.70.
11. K. Hornung // J. Appl. Phys. 1975. V.46. P.2543.12. D.Young et al. UCRL-52352, LLNL, Univ. California.1977; G.Gathers // Rep. Progr. Phys. 1986, V.49, p.341.
12. H.Hess, H.Schneidenbach // Z. Metallkunde, 2001, v.92, p.399.
13. Шпильрайн Э.Э. и др. // ТВТ. 1986. Т.26. С.892.
14. J. Shaner, Report UCRL-52352, LLNL, (1977); IV Int. High Press. Conference (1977).
15. Boiveneau M., Arles L. et al. // Physica B, 1993, V.190, P.31.
16. Л.П.Филиппов, ТВТ (High Temp.) 1984, т.22, с.679; ibid 1987, т.25, с.1087.

18. R. Hultgren *et al.* *Selected Values of Thermodynamic Properties*; Am. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio 1973.
19. R. Mulford, R. Sheldon // *J. Nuclear Materials*, 1988. V.154. P.268 // *ibid.* 1991. V.185. P.297.
20. *Термодинамические свойства индивидуальных веществ* (Ред. В.П. Глушко) М.: Наука, 1982
21. Грязнов В.К, Иосилевский И.Л., Фортов В.Е. *Термодинамические свойства низкотемпературной плазмы*. Том приложений к Энциклопедии по физике низкотемпературной плазмы, М.: ФИЗМАТЛИТ, 2004.
22. Иосилевский И.Л., Красников Ю.Г., Сон Э.Е., Фортов В.Е. *Термодинамика и транспорт в неидеальной плазме*. М.: Изд-во МФТИ, 2002; Москва: Изд-во ФИЗМАТЛИТ, 2005 (в печати).
23. Bober M., Singer J. // *Nuclear Science & Engineering*, 1987, v.97, p.344.
24. Башарин А.Ю. XVII конференция «Уравнение состояния вещества», Эльбрус-2002, Тезисы С.34;
25. Ternovoi V., Filimonov A. *et al.* // *High Temp.-High Pressure*, 2002, v.34, pp.73-79.
26. Iosilevski I. "Intense Ion Beam Interaction with Ionized Matter", Int. Conf., Moscow, ИТЕР (1999) p.159
27. Iosilevski I., Gryaznov V. *14th International Symposium on Heavy Ion Fusion-2002*, Moscow, p.98.
28. И.Л. Иосилевский // *Физика экстремального состояния вещества* / Под ред. В.Е.Фортова, Черногловка: ИХПФ РАН, вып. 2003, С.128.
29. Жерноклетов М.В. // *ТВТ*. 1998, Т.36, № 2, С.231.
30. Фунтиков А.И. // *ТВТ*. 1998. Т.36, № 3, С.406.
31. Ромадинова Е.А., Иосилевский И.Л., Грязнов В.К. // *Физика Экстремальных Состояний Вещества* / Ред. В.Е.Фортов. Черногловка: ИПХФ РАН, вып. 2004. С.153.
32. Козин Г.И., Кузнецов А.П. и др. // *Приборы и Техника Эксперимента*. 2003. № 2, С.1.