

Жидкий уран, изобара плотности 1406 – 4500 К

Л.Р. Фокин

Объединенный институт высоких температур РАН

ВВЕДЕНИЕ

Несмотря на важную роль урана в атомной технике существуют лишь фрагменты справочных данных о теплофизических, в первую очередь, калорических [1] свойствах этого элемента.

Данная работа посвящена анализу и обобщению опытных данных о плотности жидкого урана при давлениях близких к атмосферному от точки плавления $T_m \sim 1406$ до ~ 4500 К.

Плотность ρ и удельный объем $v = \rho^{-1}$ являются фундаментальными характеристиками термодинамической системы. В переменных давление p – температура T объем и его изобарические производные $(\partial^n v / \partial T^n)_p$ определяют поведение потенциала Гиббса, энтропии, энтальпии и т.п. в зависимости от давления. В частности, для изобарной теплоемкости имеем

$$(\partial c_p / \partial p)_T = -T (\partial^2 v / \partial T^2)_p = T \rho^{-2} [(\partial^2 \rho / \partial T^2)_p - 2 \rho^{-1} (\partial \rho / \partial T)_p^2]. \quad (1)$$

Т.е. угол наклона и кривизна изобар плотности определяют характер поведения теплоемкости c_p на изотерме включая инверсию знака производной. Похожий вид имеет зависимость от температуры истинного коэффициента термического расширения (КТР) $\alpha = -\rho^{-1} (\partial \rho / \partial T)_p$ на изобаре. Данные о плотности жидкой и твердой фаз на линии плавления при атмосферном и более высоких давлениях должны удовлетворять условиям фазового равновесия по Клапейрону-Клаузиусу.

Удельный объем и плотность входят во многие уравнения, определяющие гидродинамику процессов течения, при анализе поверхностных явлений в поле сил тяжести и т.д. Столь же важную роль играет КТР.

Изобары плотности жидких металлов при умеренных давлениях в области стабильных состояний лежат несколько выше линии насыщения. Например, для урана можно определить, если воспользоваться данными о коэффициенте сжимаемости из работы [2], что плотность жидкости при температуре 2000 К и давлении 1 кбар на $\sim 0.2\%$ выше, чем плотность на линии насыщения.

Изобары плотности жидких металлов в зависимости от температуры так же, как и линия насыщенной жидкости, как правило, имеют отрицательный угол наклона вплоть до критической температуры, и детали описания опытных данных во многом связаны с анализом кривизны изобар.

При разработке таблиц справочных данных представляют интерес не только область стабильного, но и метастабильных состояний, т.е. переохлажденной и перегретой жидкости, ибо всегда найдутся процессы, которые распространяются на области метастабильного состояния вещества.

Для жидких тугоплавких металлов (условно при $T > 1000$ К) измерения плотности выполнены в основном стационарными методами вдоль линии насыщения или при давлении ~ 1 бар при температурах на несколько сот градусов выше точки плавления. Для обобщения таких ‘коротких’ данных используется, как правило, линейная эмпирическая зависимость

$$\rho = \rho_m - a (T - T_m). \quad (2)$$

Типичная сводка таких результатов приведена в CRC Handbook [3]. Отметим, что выражение (1) автоматически порождает постоянное значение производной $(\partial \rho / \partial T)_p$ и, в первом приближении, рост КТР в зависимости от температуры (если это изобара и $a > 0$).

Отметим, что равноценная по точности описания ‘коротких’ данных зависимость

$$\rho = \rho_m \exp[-b (T - T_m)], \quad (3)$$

дает падающую с температурой производную $(\partial \rho / \partial T)_p$ и постоянное значение КТР.

При проведении измерений плотности тугоплавких металлов стационарными методами экспериментаторы сталкиваются с трудностями создания и измерения высоких температур, с проблемой взаимодействия металлов с материалом контейнера и газовой средой, с трудностями проведения повторных измерений и т.п. В результате погрешности измерений рассматриваемых опытных данных обычно составляют 1 – 2 %, а расхождения для параметра a в (2) достигают десятков процентов. Последнее обстоятельство затрудняет экстраполяцию этих данных в область $\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T)_p$ более высоких температур и тем более их использование при оценках критических параметров металлов [4]. Реальные изобары плотности жидкостей в широком интервале температур имеют нелинейный характер, и выражения типа (2) применимы лишь на коротких участках.

В настоящее время при исследованиях теплофизических свойств веществ в области высоких температур все чаще применяются динамические методы, в частности, метод импульсного нагрева током проволочных образцов металлов [5,6]. Использование современной высокоскоростной диагностической аппаратуры дает возможность в течение десятков микросекунд фиксировать изменение энтальпии, объема и сопротивления в процессе изобарического нагрева жидкого металла при температурах до $(6-10) 10^3$ К. Как и все остальные, эти эксперименты имеют свои специфические источники погрешностей [5], и их точность пока что уступает точности стационарных данных. Однако объединение результатов измерений плотности, выполненных динамическими и стационарными методами, позволяет существенно расширить область справочных данных для жидких металлов и открывает возможности для анализа нелинейностей в температурной зависимости изобар.

Уран относится к числу легких актиноидов периодической системы элементов. Естественные образцы урана содержат $\sim 0,27$ % изотопа ^{235}U . Молекулярный вес $M=238,29$ [2]. Электронная конфигурация свободного атома $5f^3 6s^2 6p^6 6d^1 7s^2$. Уровни энергии электронов $5f^3$ и $6d^1$ близки. Совместно с электронами $7s^2$ они образуют внешнюю электронную оболочку и отвечают за валентность урана в химических соединениях, которая может меняться от 3 до 6. Электроны $6p^6$ лежат на внешней границе положительно заряженного иона. В свете представлений, развиваемых в монографии [7], именно эллиптические ортогональные орбитали $6p$ служат ребрами для образования высокотемпературной ОЦК – решетки γ – урана, которая находится в равновесии с жидкой фазой при атмосферном ($T_m = 1406 \pm 2$ К) и более высоких давлениях [8].

Опытные данные о структуре жидкого урана отсутствуют. Однако можно ожидать, что при его плавлении не происходит коренных изменений в электронной и ионной подсистемах и ближний порядок в жидкой фазе вблизи T_m будет подобен ОЦК структуре. Подтверждение этому предположению можно видеть в незначительном $\sim 10\%$ увеличении удельного сопротивления при плавлении урана (см. ниже). С другой стороны, малые скачки сопротивления при фазовых переходах урана создают трудности при интерпретации показаний в динамических экспериментах.

Изложение отдельных вопросов по физико – химическим и теплофизическим свойствам урана можно найти в Reactor Handbook [9], в многотомной энциклопедии по свойствам лантаноидов и актиноидов [10], а также в монографиях по металловедению урана, например, [11,12]. В этих изданиях для плотности твердого урана при нормальных условиях приводятся как теоретическое значение 19.05 ± 0.02 г·см $^{-3}$, основанное на параметрах орторомбической решетки α – фазы, так и значения плотности 18.7 - 18.9 г·см $^{-3}$ для литых или деформированных неотожженных образцов.

1. ОПЫТНЫЕ ДАННЫЕ И ИХ АНАЛИЗ

Плотность жидкого урана измерялась с помощью стационарных и динамических методов. Перечень и краткие характеристики работ, выполненных стационарными методами, приведены в таблице 1, где указаны, в частности, интервал температур, форма представления

данных и зависимости $\rho(T)$ из оригинальных работ, метод исследования. В последней колонке приведены значения относительных погрешностей $\delta\rho$, принятые нами для дальнейшей обработки. Видно, что интервал исследований не превышает 550 К по отношению к T_m .

Можно видеть, что значение плотности жидкого урана в точке плавления $\rho(T_m)$, определенное в первой работе 1961 г.[13], значительно превышает результаты других исследователей, а величина КТР отличается почти что в два раза. Апостериори установлено, что опытные данные [13] для урана завышены, хотя причина расхождений остается не ясной. Авторы [13] использовали метод гидростатического взвешивания с поплавками из Мо (покрытие ZrO_2 и Al_2O_3). Т.к. $\rho(U) > \rho(Mo)$, то реализация метода осуществлялась по схеме “aerometer type sinker”, которая включает существенные поправки на поверхностные эффекты.

Анализ показывает, что значение плотности жидкого урана в точке плавления $\rho(T_m)$, полученное в этой работе, превышает оценки плотности твердого урана $\rho_{sol}(T_m)$, что противоречит информации о положительном скачке объема при плавлении [8]. Этот факт и последующие результаты измерений плотности жидкого урана [14 – 18] дают основание не включать данные [13] в дальнейшую обработку.

Таблица 1

Измерения плотности стационарными методами

N	Авторы, лаборатория, год	ΔT , К	Форма	$\rho(T)$, г/см ³ метод	$\Delta\rho$, %
1	Grosse A. et al., Temple Univ., USA, 1961, [13]	1406 – 1900	$\rho(T)$	$17,898 - 10,328 \cdot 10^{-4} (T, K - 1408)$ метод Архимеда, “aerometer type sinker”, $\rho(T_m) > \rho_{sol,max}(T_m)$	-
2	Rohr W., Wittenberg L., Mound Lab., USA, 1970, [14]	1410 – 1518	5 точек $\rho(T)$	$17,265 - 16,01 \cdot 10^{-4} (T, K - 1408)$ метод пикнометра	1
3	Drotning W, SANDIA Lab., USA, 1982,[15]	1419 – 1567	7 точек $\rho(T)$	$16,95 - (12,9 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} (T, K - 1408)$, γ – денситометр	1,5
4	Шпильрайн Э., Фомин В., Качалов В. ИВТ РАН, 1986-1988, [16,17]	1459 – 2093	15 точек $\rho(T)$	$17,311 - 21,48 \cdot 10^{-4} (T, K - 1408)$ метод максимального давления в газовом пузыре	0,7
5	McClelland M., Sze J., LLNL, USA, 1995, [18]	T_m	1 точка	$\rho(T_m) = 17,47$ метод лежащей капли	1

Среди новых работ из таблицы 1 рассмотрим подробнее в качестве примера данные [16,17]. В Институте высоких температур (ИВТ РАН) в середине 80х годов п.с. с помощью двухкапиллярного варианта метода максимального давления в газовом пузыре, образованном на срезе трубки, были проведены измерения плотности и поверхностного натяжения жидкого урана в интервале 1459 – 2093 К. Отметим здесь следующие детали. 1) Воспроизводимость результатов была обеспечена применением в качестве материала трубок специальным образом обработанных тантала и сплава Та – W. 2) Было исследовано температурное поле на уровне рабочего участка. Температура измерялась высокотемпературными термопарами PtRh-PtRh 6/30. 3) Выдавливание тщательно очищенного пузырька газа каждый раз приводило к образованию свежей поверхности металла. 4) Важным критерием качества опытных данных по плотности является достоверность данных по поверхностному натяжению, которые определялись на той же установке и которые в области T_m совпадают с новым внушающим доверие результатом

[18] в пределах 1.5%. В работах [16,17] для погрешности данных по плотности приводится оценка $\delta\rho = 0.2\%$.

Однако в публикациях отсутствуют сведения о тарировке термодатчиков, о чистоте металла после опытов, характерный разброс показаний при разной глубине погружения капилляра и ряд других деталей. С учетом этих обстоятельств в дальнейшей обработке для данных работ [16, 17] нами принята погрешность 0.75 %.

Новые измерения плотности [14-18] дают близкие значения $\rho(T_m)$, хотя величина угла наклона изобары заметно отличаются. В целом из таблицы видно, что имеются 4 экспериментальные работы о плотности жидкого урана в неширокой области температур, выполненные стационарными методами и согласующиеся между собой в пределах 1.5 – 2%. Однако экстраполяция этих данных на высокие температуры без привлечения дополнительной информации проблематична. Тем важнее анализ данных о плотности, полученных импульсными методами.

Отметим, что мы не располагаем данными о растворимости инертных газов в жидком уране и возможном влиянии этого эффекта на плотность.

Метод импульсного нагрева

Прогресс в исследованиях теплофизических свойств тугоплавких металлов до температур $\sim 10^4$ К при давлениях < 4 kbar во многом связан с применением метода импульсного нагрева током проволоочных образцов за время 10 – 100 мкс [6]. Измерения свойств (энтальпия, плотность, удельное электрическое сопротивление) этим методом для жидкого урана проводились в трех лабораториях – Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), USA, 1974 - 1978гг. [19-23], Los Alamos National Laboratory, USA, 1988- 1991гг. [24,25] и во Франции Commissariat a l'Energy Atomic (CEA), 1993г. [2]. Высокого совершенства достигла техника регистрации тока, напряжения и изменения диаметра образца в нано - и пикосекундном режиме. Предполагается, что при скоростях нагрева $< 10^9$ К/с тепловыми потерями можно пренебречь (или учесть в виде малой поправки) и, главное, при расширении образца при постоянном давлении среды в образце реализуются равновесные термодинамические состояния. При этом столбик жидкого металла сохраняет свою форму и положение, что позволяет регистрировать изменение его диаметра с помощью быстродействующей оптической аппаратуры. В действительности, при импульсном нагреве током в сечениях образца могут возникать неоднородности в распределении температуры и давления. Ориентировочные оценки этих факторов приводятся в [5]. В рассматриваемых работах [2, 19-25] исходный диаметр образцов составлял ~ 1 мм, и при характерных значениях скорости звука в жидких металлах $(2 - 3) \cdot 10^3$ м/с упругие возмущения в образце распространяются от центра к поверхности за время < 1 мкс. Однако опытные данные в идентичных условиях, но при разных скоростях нагрева в рассматриваемых работах не приводятся.

Проволоочный образец длиной $l = 20 - 30$ мм зажимается с двух концов и предполагается, что все термическое расширение жидкого стержня выливается (реализуется) в изменении сечения при $l = \text{const}$. При этом текущая плотность образца определяется по формуле

$$\rho = \rho_0 (d_0/d)^2, \quad (4)$$

где ρ_0 и d_0 – плотность и диаметр проволоочки обычно при комнатной температуре ~ 298 К. Как ни странно, в оригинальных работах [2, 19- 25] авторы не указывают каким образом они определяли исходные значения ρ_0 , что создает дополнительные проблемы при оценке погрешности результатов.

В рассматриваемых работах для представления опытных данных в качестве аргумента обычно выступает энтальпия $h-h_0$, которая находится в каждый момент при интегрировании по времени измеряемой мощности. При реализации импульсных методов некоторые трудности связаны с определением температуры образцов. В частности, это связано с тем, что для используемых быстродействующих пирометров область температур 1400 – 2000 К

является “мертвой” зоной, а выше монохроматическая излучательная способность жидких металлов, как правило, не известна тем более для образцов в реальных условиях эксперимента.

В работах по урану использованы разные подходы в измерениях температуры. В работе LLNL 1978г. [23] измерения проводились в основном с помощью 3хлучевого пирометра. Сотрудники LA- лаборатории вначале в интервале температур 2700 – 5260K использовали постоянное значение степени черноты $\varepsilon(650 \text{ нм}) = 0.32$ [24].

Позже с помощью новых опытных данных об излучательной способности жидкого урана [26] (2092- 2713 K) первоначальные результаты были пересчитаны [25]. В работе Boivin M. et al. [2] была использована следующая, на наш взгляд, вполне приемлемая схема: температура выше точки плавления определялась с помощью измеренного значения энтальпии ($h - h_m$) и табличного значения теплоемкости $C_p = 48.7 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ из справочников 60х годов. Отметим, что в фундаментальном термодинамическом справочнике [1] для теплоемкости жидкого урана приводятся значения 47.7 при T_m и 58.4 $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ при 5000 K. Тем самым значения температур в работе [2], если не рассматривать инструментальные погрешности, вероятно, несколько занижены.

Перечень и краткие характеристики работ по свойствам жидкого урана, выполненные импульсным методом и использованные в дальнейшей обработке, приведены в таблице 2.

Таблица 2

Измерения плотности импульсным методом

N	Авторы, Лаборатория	Год	ΔT , K	Примечания
1	Hodgson W.M. LLNL, USA [23]	1978	1406 - 5400	$\tau \sim 10 \text{ мкс}$; $p = 2$ и 4 кбар; 3х-лучевой пирометр; графики и зависимости $h(T)$, $h(\rho/\rho_0)$, $\rho_{el}(h)$ + таблица сглаженных данных h , ρ/ρ_0 , $\rho_{el} = f_i(T)$; $\rho_0 = 19.2 \text{ г/см}^3$; $N = 18$
2	Mulford R.N.R, Sheldon R.I. LA,USA[24,25]	1988 - 1989	2730 – 5260	$\tau \sim 10 \text{ мкс}$; $p = 11 \text{ бар}$; монохроматический пирометр, $\varepsilon(633 \text{ нм}) = f(T)$ [26]; таблица опытных данных T , ρ/ρ_0 , $\rho_{el} = f_i(h)$; $\rho_0 = 19.07 \text{ г/см}^3$; $N = 16$
3	Boivineau M. et al.,CEA,France, [2]	1993	1406 – 3300	$\tau \sim 100 \text{ мкс}$; $p = 1.2$ кбар; $T = T_m + (h-h_m)/c_p$; таблица опытных данных T , ρ/ρ_0 , $\rho_{el} = f_i(h)$; $\rho_0 = 19.07 \text{ г/см}^3$; $N = 5$; $\rho_{el}(T_m, \text{sol}) / \rho_{el}(T_m) \sim 0,9$

В таблице приводится, в частности, информация о времени эксперимента τ , давлении газовой среды p , методе измерения температуры, о форме представления результатов и числе опытных (табличных) данных N . В числе обозначений ρ_{el} – удельное электрическое сопротивление.

В публикациях сотрудников LLNL по свойствам урана наиболее подробная информация представлена в диссертации Hodgson W.L. [23] (см. табл.2). Для урана в диссертации приводятся графики опытных точек $h-h_0 = f(T)$, $h-h_0 = f(\rho/\rho_0)$, удельное сопротивление $\rho_{el} = f(h-h_0)$, соответствующие аппроксимирующие зависимости и таблица сглаженных данных $h-h_0$, ρ/ρ_0 , ρ_{el} в функции температуры, 1406 – 5400 K.

При анализе графика опытных данных $h-h_0 = f(T)$ можно отметить, что производная $(\partial h/\partial T)_p = c_p$ меняется от $\sim 48 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ при $T < 3000 \text{ K}$ до $\sim 66 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ при более высоких температурах. Однако в таблице сглаженных данных величина $(\partial h/\partial T)_p$ равна $\sim 66 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ во всем интервале температур 2000 – 5400K. Т.е. здесь можно видеть некоторую непоследовательность в представлении результатов [23] и принципиальную возможность их уточнения. Отметим высокие значения теплоемкости по сравнению с $3R$, где R – газовая постоянная. Это свидетельствует, вероятно, о значительной делокализации электронов расположенных на орбиталях выше $6p$ оболочки иона урана. Интересно и то, что теплоемкость жидкой фазы и газа свободных атомов, приводимая в [1], близки.

В работе [23] для исходного удельного объема образца приведено значение $v_0 = 0.052 \text{ cm}^3/\text{g}$, которому соответствуют плотность $\rho_0 = 19.2 \pm 0.2 \text{ г/см}^3$ и экспериментальное значение $\rho(T_m) = 17.8 \text{ г/см}^3$. Последняя величина, отнесенная к атмосферному давлению [23], представляется завышенным по отношению к данным стационарных исследований. Учитывая эти обстоятельства, а также трудности измерения температур и введение поправок на давление, в последующей обработке табличные данные работы [23] были использованы в интервале температур 2000 – 4400K с погрешностью $\delta\rho = 2.5\%$ и при $T > 4400\text{K}$ с погрешностью $\delta\rho = 3\%$.

Работа Sheldon R.I., Mulford R.N.R. [24,25] в некотором смысле является продолжением исследований LLNL. Принципиально важно то, что этот эксперимент выполнен при низком давлении и кроме того в публикации [24] приведены прямые, не сглаженные опытные данные. С учетом значительного разброса для этих данных принята погрешность $\delta\rho = 3\%$ (кроме резко отклоняющихся при обобщении трех точек при 4963, 4206 и 4665 K, для которых $\delta\rho = 5\%$).

Опытные данные Voivineau M. и соавторов [2] по плотности урана, отнесенные к плотности при нормальных условиях в виде ρ/ρ_0 , систематически занижены по отношению ко всем другим опытными данным. Это касается не только жидкой, но и твердой фазы в точке плавления. На это обращалось внимание и в оригинальной работе [2] с комментарием: “A possible explanation could come from the nature of the material itself”. В этой связи данные Voivineau M. и соавторов для жидкой фазы были нами пересчитаны по отношению к опытной величине $\rho_0/\rho = 1.187$ при 1668K, и 8 точек – отношений ρ/ρ_{1668} с погрешностью 1.5% в интервале 1406 – 3300K были включены в процедуру согласования данных. Общее число использованных при обобщении опытных точек (именно опытных - см. ниже) $N = 66 + 8$.

Рассмотренные выше опытные данные $\rho(T)$ для жидкого урана получены при разных давлениях: результаты стационарных измерений и работы [24,25] при давлениях близких к атмосферному, результаты [2, 23] при давлениях 1- 4 кбар. Имея в виду уровень погрешностей в импульсных экспериментах, соизмеримую с погрешностью эксперимента поправку на давление (см. выше) и то обстоятельство, что данные Voivineau M. et al. далее используются с нормировкой на объем жидкой фазы ρ/ρ_{1668} , условно все опытные данные далее будем относить к изобаре 0.1 МПа.

3. ОБОБЩЕНИЕ ОПЫТНЫХ ДАННЫХ

Как уже отмечалось выше для большинства исследованных веществ (инертные газы, ртуть, щелочные металлы и т.п.) изобары жидкости при давлениях меньше критического $p < p_c$ имеют отрицательный угол наклона $(\partial\rho/\partial T)_p < 0$, пересекают линию насыщенной жидкости при температуре насыщения $T_b(p)$, заходят в область перегретого состояния и далее в метастабильной области на спинодали имеют особенность $(\partial\rho/\partial T)_p \rightarrow \infty$ при $T \rightarrow T_{sp}$. Отметим, что область перегретой жидкости реализуется в целом ряде процессов в природе и физическом эксперименте. В области спинодали (также как на линии насыщения вблизи критической точки) для изобары жидкости используют степенную зависимость вида $\rho \sim (T - T_{sp})^n$, где $n < 1$. Для жидких металлов обычно принимают показатель $n = 0.5$ [27].

Анализ прецизионных данных для плотности жидкой ртути на изобаре 1 бар ($\delta\rho < 0.00001$) [28] показывает, что после температуры плавления производная $(\partial\rho/\partial T)_p$ вначале незначительно уменьшается по абсолютной величине и только вблизи температуры насыщения начинает расти. При этом КТР на изобаре проходит через минимум в районе 100C.

Надо отметить, что в работах последних лет о плотности жидких металлов (Sn, Pb), которые проводятся в расширенном интервале температур, при обобщении опытных данных в отличие от (2) используют зависимости с квадратичным членом

$$\rho = \rho_m - a (T - T_m) + b (T - T_m)^2, \quad (5)$$

с положительным параметром b [29,30]. К сожалению, статистическая значимость параметров в этих работах не указывается. Эта форма зависимости отражает тенденцию в поведении плотности, которая прослеживается на изобаре ртути.

Причина, по которой вначале после точки плавления падение плотности жидкости на изобаре с ростом температуры замедляется, не имеет пока что четкого физического объяснения. Существуют модели квазихимического характера, которые рассматривают жидкость как некоторую сложную структуру и положительное значение параметра b в (5) связывают с изменением этой структуры [31]. Соответствующие модели включают ряд специальных параметров, которые весьма сложно извлекать при обработке опытных данных умеренной точности.

При выборе параметрической зависимости $\rho(T, a)$ для обобщения данных о плотности урана были рассмотрены варианты функций в виде простого полинома по степеням $(T - T_m)$, полинома с дробными показателями степени, включающими показатели $n < 1$, дробно – рациональные функции [32, 33]. Тестирование проводилось, в первую очередь, по данным на изобаре жидкой ртути [28]. В конечном счете в качестве рабочего варианта для жидкого урана была использована следующая зависимость

$$\rho = \rho^* + \sum a_j \tau^j + a_7 [(T - T_{sp}) / (T_{sp} - T_m)]^{0.5} (T / T_{sp}), \quad j=1-6, \quad (6)$$

где в последний член включен демпфирующий множитель (T/T_{sp}) и $\tau = (T - T_m) 10^{-3}$.

В рамках модели Ван дер Вальса при низком давлении отношение температур на спинодали и в критической точке $T_{sp}/T_c \sim 0.8$ [34]. Имея в виду приближенный характер наших знаний о критических параметрах урана в дальнейших расчетах было принято и зафиксировано значение $T_{sp} = 7500$ К, а в массив данных по плотности включена виртуальная точка $\rho_{sp} = 8.5$ г/см³ с погрешностью 5%

Для обобщения опытных данных о плотности урана был использован весовой метод наименьших квадратов (НМНК)

$$F = \sum w_i [y_i^e(T) - y_i(T, a)]^2 \rightarrow \min, \quad (7)$$

где i – номер опытной $y_i^e(T)$ или расчетной $y_i(T, a)$ точек, $i = 1-75$; вес $w_i = (\rho_i \delta \rho_i)^{-2}$.

Принятые нами оценки погрешностей $\delta \rho$ для отдельных работ приведены выше в таблице 1 для результатов стационарных измерений и в тексте для данных [2, 23- 25]. НМНК в форме (7) предполагает, что все опытные точки являются случайными независимыми величинами. В действительности для отдельных работ это далеко не так, что создает серьезные проблемы при интерпретации результатов аппроксимации, в частности, при оценке достоверности справочных данных.

Аппроксимация опытных данных была проведена для разных вариантов функции (6). Некоторые варианты N этих расчетов представлены в таблице 3, где размерность параметров соответствует $\dim \rho = \text{г/см}^3$.

Таблица 3

Результаты аппроксимации опытных данных

N	ρ^*	a_1	$a_2 10^2$	$a_3 10^2$	$a_4 10^2$	a_5	a_7	F
1	17,160	-1,555	-	-	-	-	-	69,6
2	17,218	-1,768	5,880	-	-	-	-	59,8
3	17,299	-2,263	55,140	-14,785	1,3041	-	-	54,8
4	16,978	-1,977	9,4391	-	-	-	1,3387*	59,4
5	15,426	-3,503	77,272	-19,755*	2,1975*	-	10,019*	54,7

В таблице звездочкой * отмечены параметры, для которых в данном варианте статистические оценки погрешностей превышают значения самих параметров.

По формальным статистическим признакам из вариантов таблицы 3 предпочтение следовало бы отдать варианту 3. Однако имея в виду отмеченное выше противоречие НМНК в форме (7) при расчете таблиц справочных данных мы ориентировались на вариант 4, который 1) обеспечивает особенность в поведении изобары на спинодали, 2) приводит к

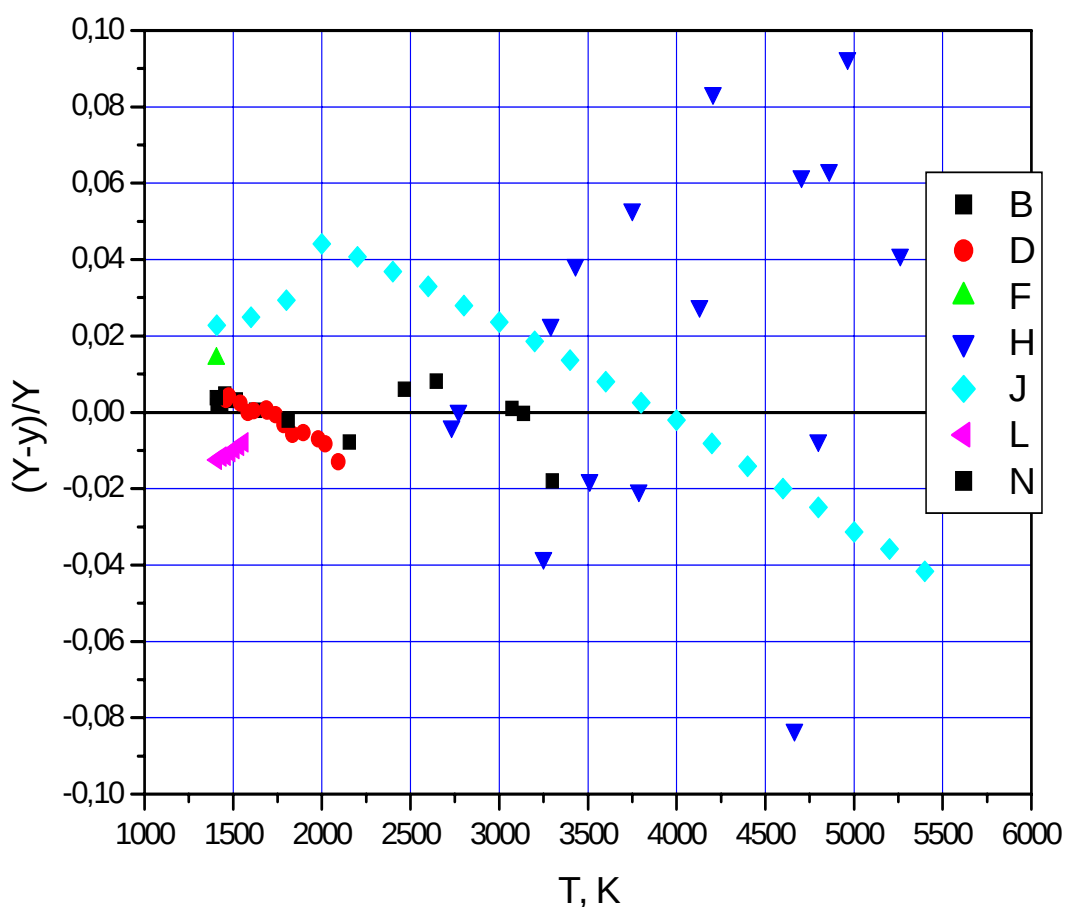
более высоким оценкам погрешности, чем, например, вариант 3, что можно рассматривать как вклад за счет неопределенности в структурной аппроксимации.

Матрица ошибок параметров (верхняя треугольная часть) варианта 4, доставляемая WLSM, имеет вид

$$D(a) = \begin{pmatrix} 0,131359 & 0,111548 & -1,896387 E-2 & -0,726464 \\ & 0,103932 & -1,809723 E-2 & -0,632680 \\ & & 3,221368 E-3 & 0,107890 \\ & & & 4,058181 \end{pmatrix} \quad (8)$$

Можно видеть, что средняя квадратическая оценка погрешности параметра $\hat{s}(a_4)=D(a_4)^{0.5}$ несколько превышает сам параметр.

Отклонения опытных данных от расчетной кривой представлены на рисунке.



B – [14], D – [16,17], F – [18], H – [24,25], J – [], L – [15], N – перенормированные данные [2]

Рис. Отклонения опытных данных $Y = y^e$ от расчетных y

Расчет доверительной погрешности справочных данных по плотности и производной $(\partial \rho / \partial T)_p$ проводился с помощью правила переноса ошибок

$$\Delta y = t_s [\sum \sum (\partial y / \partial a_i) (\partial y / \partial a_j) \text{cov}(a_i, a_j)]^{1/2}, \quad i = 1-4, j = 1-4, \quad (9)$$

где $\text{cov}(a_i, a_j)$ – есть элементы матрицы (8). С учетом нестатистического характера отклонений от расчетной кривой опытных данных отдельных работ (см. рисунок) для coverage factor принято значение $t_s = 5$ при доверительной вероятности $P \sim 0.9$ [35].

Справочные данные для функции ρ , производной $(\partial\rho/\partial T)_p$ и КТР $\alpha = -\rho^{-1}(\partial\rho/\partial T)_p$ с оценками их относительных погрешностей $\delta = \Delta y/y$ (6,7,8) приведены в таблице 4.

Таблица 4

Справочные данные по плотности жидкого урана

T, K	$\rho, \text{г/см}^3$	$\delta\rho, \%$	$-(\partial\rho/\partial T)_p 10^3, \text{г/(\text{см}^3 K)}$	$\delta[(\partial\rho/\partial T)_p], \%$	$\alpha 10^4, K^{-1}$
1200	17,607	1,67	1,854	32	1,051
1300	17,423	1,40	1,838	30	1,053
1400	17,240	1,20	1,822	28	1,054
1406	17,226	1,16	1,821	28	1,055
1500	17,059	1,00	1,806	27	1,057
1600	16,879	0,87	1,790	25	1,059
1700	16,701	0,83	1,774	24	1,061
1800	16,525	0,86	1,758	22	1,063
1900	16,350	0,96	1,743	20	1,065
2000	16,176	1,08	1,727	19	1,067
2500	15,33	1,76	1,65	12	1,07
3000	14,53	2,20	1,57	9	1,08
3500	13,76	2,37	1,50	14	1,09
4000	13,03	2,48	1,43	22	1,09
4500	12,3	3,0	1,36	30	1,10
5000	11,7	4,5	1,30	40	1,11
5500	11,0	5,2	1,24		1,12
6000	10,4	9,3	1,20		1,15
6500	9,8	12	1,18		1,20
7000	9,2	15	1,22		1,33

Оценки погрешности КТР и производной практически совпадают. Величины в таблице имеют приблизительно один избыточный знак, чтобы было легче проследить изменение с температурой свойств и оценок их погрешностей. Также для ориентира приведены данные для переохлажденной жидкости при $T > 1406K$ и в метастабильной области при $T \geq 4500K$. Можно видеть, что производная $(\partial\rho/\partial T)_p$ по модулю с ростом температуры падает и только где-то вблизи спинодали при $T > 6500K$ начинает расти и должна далее стремиться к бесконечности. Из таблицы также следует, что значения $\alpha T^{-1} < 0$, т.е., как и следовало ожидать, в рассматриваемой области состояния дроссель-эффект имеет отрицательный знак.

Во всех случаях данные в метастабильной области надо воспринимать как ориентировочные, имея в виду, в частности, грубую оценку параметров самой спинодали.

Тем не менее основной вывод работы заключается в том, что анализ и совместная обработка опытных данных о плотности жидкого урана, полученных в статических и динамических экспериментах, позволяет предложить некоторую систему справочных данных на изобаре в широкой области температур. Одновременно четко прорисовываются проблемы в наших знаниях по свойствам жидких металлов. Дальнейшие эксперименты и развитие теории жидких металлов, надо надеяться, позволят уточнить и расширить эту информацию.

Надо отметить, что в 2000г. был опубликован отчет [36], который включает таблицу справочных данных о давлении насыщения $p_{\text{нас}}(T)$, плотности и энтальпии насыщенных жидкости и пара урана в интервале от температуры плавления до критической. При этом

автор этой работы Fisher E.A. для оценки критических параметров использовал следующую итерационную процедуру. Вначале была выполнена аппроксимация одной серии динамических данных по плотности жидкого урана [24,25] и с учетом данных [14] получена следующая зависимость для плотности $\rho = 17.270 - 14,48 \cdot 10^{-4} (T, \text{K} - 1408) \text{ г/см}^3$ в интервале температур $T_m - 5000 \text{ K}$ и затем построен прямолинейный диаметр плотности $d(T) = (\rho' + \rho'')/2$, где ρ'' - плотность пара на линии насыщения. Затем экстраполируя низкотемпературные данные о давлении насыщения (1980 – 2420 K) [37] и прямолинейный диаметр на критическую температуру T_c методом проб и ошибок было подобрано значение $T_c = 10320 \text{ K}$, которое давало, по мнению автора, разумные оценки критических параметров: давление $p_c = 1866 \text{ бар}$, плотность $\rho_c = 2,584 \text{ г/см}^3$ и фактор сжимаемости $z_c = p_c / (\rho_c R T_c) = 0,2$. Для сравнения отметим, что в другой работе, ориентированной на данные по ударному сжатию, были получены заметно отличающиеся значения $T_c = 7290 \text{ K}$, $p_c = 3,33 \text{ кбар}$, $\rho_c = 3,566 \text{ г/см}^3$ и $z_c = 0,367$ [38]. Далее в работе [36] для модифицированного уравнения состояния Редлиха – Квонга были определены три параметра, удовлетворяющие приведенным выше критическим характеристикам. Интегрируя от состояния идеального газа с помощью уравнения состояния и используя зависимость $p_{\text{нас}}(T)$ автор [36] рассчитал значения плотности ρ'' и энтальпии h'' насыщенного пара. Наконец, с помощью выражения для $d(T)$ и уравнения Клапейрона – Клаузиуса были рассчитаны значения ρ' и h' насыщенной жидкости.

Данные по плотности жидкого урана, рассчитанные в работе [36], в интервале 2000 – 6500K лежат систематически выше от 1,8% до 5% значений, приведенных в таблице 4. Формально, расхождения лежат внутри оцененного коридора ошибок. Однако по существу в работе [36] именно для плотности жидкой фазы изначально была использована ограниченная информация, что повлияло на достоверность выводов.

В свое время инициатором работы по критическому анализу опытных данных о плотности жидкого урана, выступал И.Л. Иосилевский в связи рассмотрением альтернативных схем оценок критических параметров урана [4]. Предварительный анализ опытных данных о плотности, полученных стационарными методами, автор статьи проводил с В.А. Фоминым и А.Г. Мозговым. Детали постановки динамических экспериментов и интерпретации данных была возможность обсудить с А.И. Савватимским (ОИВТ РАН) и коллегами из СЕА (Франция) Р. Piluso и М. Boivineau, и всем коллегам автор выражает искреннюю благодарность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гурвич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. и др. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. Т.4. М.: Наука, 1982.
2. Boivineau M., Arles I., Vermeulen J.M., Thevenin Th. High- pressure thermophysical properties of solid and liquid uranium// Physica B, 1993, 190(1), 31-39.
3. CRC Handbook of Chemistry and Physics/ D. Lide ed.. Boca Raton a.o.: CRC Press. 1993-1994.
4. Iosilevskiy I., Gryasnov V. Uranium critical point problem// J. Nucl. Mater. 2005, 344, 30-35
5. Лебедев С.В., Савватимский А.И. Металлы в процессе быстрого нагрева электрического тока большой плотности.// УФН, 144(2), 215-250.
6. Boivineau M., Pottlacher G. Thermophysical properties of metals at very high temperatures by dynamic heating techniques: recent advances// Int. J. Materials and Product Technology, 2006, 26(3/4), 217- 246.
7. Григорович В.К. Периодический закон Менделеева и электронное строение металлов. М.: Наука, 1966. – 288 с.
8. Yoo C.S., Akella J., Morirarty J.A. High- pressure melting temperatures of uranium: Laser heating experiments and theoretical calculation // Phys. Rev. B, 1993, 48(21), 15529 – 15534.

9. Reactor handbook, v.1. Materials. 2d ed. Ed. C.R. Tipton Jr. NY: Interscience Publ., 1960. P. 90 - 147.
10. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earth. Vol.17,19: Lantanides/ Actinides. Amsterdam a. o.: Elsevier, 1993, 1994.
11. Holden A.N. Physical metallurgy of uranium. Reading., Mass.: Addison-Wesley Publ. Co., 1958.
12. Бирюков С.И., Метелкин Ю.А. Плавка и литье урана и его сплавов. М.: ЭАИ, 1983. 112 с.
13. Grosse A.V., Cahill J.A., Kirshenbaum A.D.. Density of liquid uranium // J. Amer. Chem. Soc., 1961, 83(20), 4665- 4667
14. Rohr W.G., Wittenberg L.J. Density of liquid uranium // J. Phys. Chem. 1970, 74(5), 1151 – 1152.
15. Drotning W.D. Density and thermal expansion of liquid U – Nb alloys // HTHP, 1982, 14, 253 – 258.
16. Качалов В.В., Фомин В.А., Шпильрайн Э.Э. Плотность и поверхностное натяжение урана в жидкой фазе. Препринт 1- 192. М.:ИВТ РАН, 1986.- 18 с.
17. Шпильрайн Э.Э., Фомин В.А., Качалов В.В. Плотность и поверхностное натяжение урана в жидкой фазе// Теплофиз. высоких температур, 1988, 26(5), 892 – 900
18. McClelland M.A., Sze J.S. Surface tension and density measurements for indium and uranium using a sessile-drop apparatus with glow discharge cleaning// Surf. Sci., 1995, 330, 297 – 298.
19. Gathers G.H., Shaner J.W., Young D.A. Experimental, very high temperature, liquid- uranium equation of state// Phys. Rev. Lett., 1974, 33(2), 70-72.
20. Shaner J.W., Gathers G.R. Thermophysical and transport properties of metals at high pressure and very high temperature// High Press. Sci./ Techn. (Sixth AIRAPT Conf.), v.2.- NY: Plenum Press, 1977. P. 843-853.
21. Shaner J.W., Gathers G.R., Hodgson W.M. Thermophysical measurements on liquid metals above 4000 K// Proc. Seventh STP.-NY: ASME, 1977. P. 896-903.
22. Shaner J.W. Thermal expansion of metals over the entire liquid range// Thermal expansion – 6. NY: Plenum Press, 1978. P. 69-81.
23. Hodgson W.L. Equation of state and transport measurements on expanded liquid metals up to 8000 °K and 0.4 GPa. Ph.D. Thesis, may 1978// LLNL Rt. UCRL- 52493. 271 p.
24. Mulford R.N.R., Sheldon R.I. Density and heat capacity of liquid uranium at high temperatures // J. Nucl. Mater., 1988, 154, 268- 275.
25. Sheldon R.I., Mulford R.N.R. Corrections of the uranium equation of state// ibid., 1991, 185, 297-298..
26. Krishnan S., Weber J.K.R., Nordine P.C., Sheldon R.I. Spectral emissivity and optical properties at $\lambda = 632.8$ nm for liquid uranium and zirconium at high temperatures// J. Nucl. Mater., 1993, 203(2),112- 121
27. Филиппов Л.П. Методы расчета и прогнозирования свойств веществ. М.: изд-во МГУ, 1988.- 253 с.
28. Вукалович М.П., Иванов А.И., Фокин Л.Р., Яковлев А.Т. Теплофизические свойства ртути. М.: изд-во стандартов, 1971(1973).- 312 с.
29. Станкус С.В., Хайрулин Р.А. Плотность сплавов системы Sn-Pb в твердом и жидком состоянии// Теплофиз высоких температур, 2006, 44(3), 393-400.
30. Wang L., Wang Q., Xian A., Lu K. Precise measurements of the density of liquid Bi, Sn, Pb and Sb // J. Phys. Condens. Matter, 2007, 19, 139001.
31. Tanaka H. Simple view on waterlike anomalies of atomic liquids with directional bonding// Phys. Rev. B., 2002, 66, 064202.
32. Eslami H. Corresponding- states correlations for the saturated density of metals and metal mixtures// Fluid Phase Equil., 2002, 201, 57-65.
33. Kumari M., Dass N. Temperature dependence of density and thermal expansion in some liquid metals// J. Non- Cryst. Solids, 1993, 156-158, 417- 420.

34. Ree F.H. Thermodynamic functions at liquid- vapor transition range of the van der Waals, the Bertelot, and the Dieterici equations of state// J. Chem. Phys., 1962, 36 (12), 3373-3381.
35. Новицкий П.В., Заграф И.А. Оценка погрешности результатов измерений.- Л.:Энергоатомиздат, 1985.- 248 с.
36. Fischer E.A. Density of liquid uranium and derived equation of state// Forschungszentrum Karlsruhe, Wiss. Berichte FZKA 6387, 2000.
37. Ackermann R.J., Rauch E.G. Vapor pressure of liquid uranium.Effects of dissolved tantalum phosphorus, sulfur, carbon, and oxygen //J. Phys. Chem., 1969, 73, 769.
38. Левашев П.Р. Уравнение состояния жидкой фазы металлов при высоких давлениях и температурах// Автореф к.ф.-м.н. – М.: ОИВТ РАН, 2000.- 19 с.