

Фазовые переходы диоксида урана при высоких давлениях и температурах

А. М. Молодец¹⁾, В. Е. Фортов

Институт проблем химической физики РАН 142432 Черноголовка, Московская обл., Россия

Поступила в редакцию 27 мая 2004 г.

После переработки 22 июня 2004 г.

Построена кривая плавления диоксида урана с флюоритной структурой в диапазоне давлений от -2.5 ГПа до $+100$ ГПа. В точке 3348 К; 6 ГПа) эта кривая обладает максимумом и при больших давлениях имеет отрицательную производную. Найдено давление полиморфного перехода диоксида урана 37 ГПа при температуре 1015 К. Наклон линии равновесия полиморфного перехода диоксида урана в диапазоне температур 300 – 1000 К составляет -56 К/ГПа.

PACS: 61.50.Ks, 62.50.+p, 64.10.+h, 64.30.+t

Диоксид урана UO_2 является ключевым материалом в ядерной энергетике. Исследованию его теплофизических свойств посвящена обширная литература (см. обзоры [1, 2] и библиографию к ним, а также [3–6]). В большинстве этих работ диоксид урана исследовался при атмосферном давлении [1, 2], а исследование при высоких давлениях, как, например, исследование полиморфного превращения UO_2 [3], предпринимались редко. Однако в последние годы интерес к поведению этого материала при высоких давлениях и температурах повысился. Так, в работе [4] исследовано влияние повышенного давления на температуру плавления диоксида урана. В работе [5], где изучалось образование трещин при облучении диоксида урана частицами высоких энергий, возникла потребность в уравнении состояния этого материала при высоких давлениях ударного сжатия. Наконец, для понимания поведения точечных дефектов в диоксиде урана был предпринят ряд первопринципных вычислений потенциальной энергии до давлений в десятки гигапаскалей (см. [6]).

В связи с актуальностью исследований термодинамических свойств диоксида урана при высоких давлениях и температурах заметим, что для этого материала имеются подробные экспериментальные данные по его ударному сжатию [7]. При этом диапазон давлений ударного сжатия и начальных пористостей образцов таковы, что немалая часть экспериментальных точек заведомо принадлежит жидкой фазе диоксида урана. Таким образом, определенная экспериментальная информация о свойствах расплава и, возможно, о полиморфных превращениях этого материала в условиях высоких давлений и темпера-

тур содержится в уже полученных ударных адиабатах. Поэтому может быть поставлена задача извлечения информации о теплофизических свойствах UO_2 из экспериментальных данных по его сильному ударному сжатию.

В данной работе путем обработки и анализа экспериментальных ударных адиабат получены новые сведения о теплофизических свойствах фаз, полиморфном переходе и плавлении диоксида урана при высоких давлениях и температурах.

Для расчета температуры диоксида урана в ударных волнах и расчета линий фазовых равновесий использовался метод термодинамических потенциалов. Основным термодинамическим потенциалом служила энергия Гельмгольца $F(V, T)$. При этом использовалось полуэмпирическое выражение для $F(V, T)$ в виде

$$F(V, T) = E_x + 3R(\theta/2 + T \ln(1 - \exp(-\theta/T))) - a_s RT + E_m. \quad (1)$$

В (1) все обозначения традиционны, но вид ключевых функций, зависящей только от объема V , характеристической температуры $\theta = \theta(V)$ и потенциальной энергии $E_x = E_x(V)$, определяется новыми формулами. Эти формулы находились интегрированием коэффициента Грюнайзена, зависящего только от объема по закону $\Gamma(V) = 2/3 + 2V/(aV_0 - V)$, где $a = \text{const} = 1 + 2/(\gamma_0 - 2/3)$, γ_0 – термодинамический параметр Грюнайзена при начальных условиях.

Функция $\theta(V)$ находилась интегрированием уравнения $d \ln \theta / d \ln V = -\Gamma(V) = -2/3 - 2V/(aV_0 - V)$. Для нахождения $E_x(V)$ использовалось уравнение $\gamma(E_x) = \Gamma(V) = 2/3 + 2V/(a_x V_0 - V)$, где a_x – подгоночный параметр. В случае твердых тел для $\gamma(E_x)$ применялась формула Слэтера (см. [8]) $\gamma(E_x) =$

¹⁾e-mail: molodets@icp.ac.ru

$= \gamma_s(E_x) = -2/3 - 0.5V(d^3 E_x/dV^3)/(d^2 E_x/dV^2)$. В случае расплава использовалась формула Ващенко–Зубарева из [9]: $\gamma(E_x) = \gamma_{vz}(E_x) = -0.5V \times (d^2(V^{4/3}(dE_x/dV))/dV^2)/(d(V^{4/3}(dE_x/dV))/dV)$.

Параметр a_s в (1) равен нулю для твердого тела и единице для расплава. Константа E_m в (1) задает уровень отсчета потенциальной энергии $E_x(V)$ для каждой фазы. Константа E_m полагалась равной нулю для твердого UO_2 . Для расплава величину E_m определяли по справочным теплофизическим характеристикам расплава диоксида урана.

Параметр a_x для твердого диоксида подгонялся по экспериментальной зависимости $\rho(T)$ – плотности ρ от температуры T – при постоянном атмосферном давлении для UO_2 с флюоритной структурой в диапазоне температур 300–2670 К по данным [1, 2]. Входящие в (1) свойства материала в начальном состоянии (P_0, V_0, T_0) такие, как модуль объемного сжатия, коэффициент теплового расширения, плотность, характеристическая температура, теплоемкость также взяты для диоксида урана с флюоритной структурой.

Полуэмпирическое выражение $F(V, T)$ для жидкого диоксида урана было построено таким же приемом, что и для твердого UO_2 . При этом использовались литературные данные зависимости $\rho(T)$ расплава в диапазоне 3120–4000 К той же работы [1, 2].

На рис.1 представлена рассчитанная с помощью (1) ударная адиабата диоксида урана с флюоритной структурой (кривая 1) и расплава (кривая 2) на фоне экспериментальных данных [7] для пористых образцов UO_2 с начальной плотностью $\rho_0 = 10.337 \text{ г/см}^3$ (пористость $m = 1.06$). На этом же рисунке представлены аналогичные расчеты (см. кривые 5 и 6) для другой начальной плотности, $\rho_0 = 6.346 \text{ г/см}^3$ (пористость $m = 1.73$).

На рис.1 видно, что расчетные ударные адиабаты твердого UO_2 (кривые 1 и 5) совпадают в пределах погрешностей эксперимента лишь с первыми экспериментальными точками [7] до давлений $\approx 20\text{--}40 \text{ ГПа}$. В области же более высоких давлений с экспериментом [7] совпадают расчетные ударные адиабаты расплава (кривые 2 и 6). Такое взаиморасположение эксперимента и расчета позволяет выделить из множества экспериментальных точек [7] два подмножества – точки твердого UO_2 и точки расплава UO_2 . Вместе с этим, совпадение расчетных ударных адиабат 1.5 и 2.6 с разными подмножествами экспериментальных точек можно расценивать как свидетельство достоверности построенных термодинамических потенциалов (1). Эти потенциалы с хорошей точностью описывают ударное сжатие твердо-

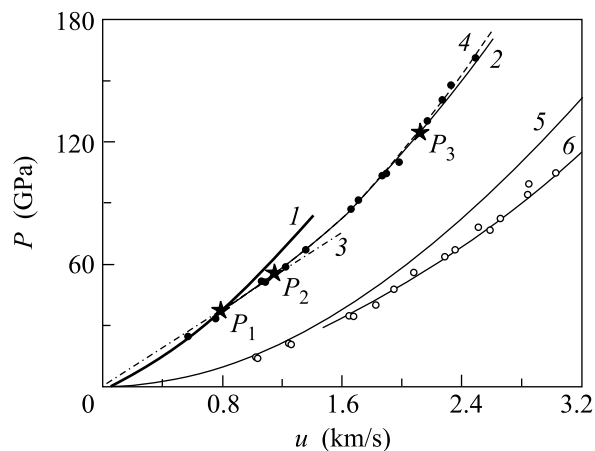


Рис.1. Ударные адиабаты диоксида урана в координатах “давление ударного сжатия P – массовая скорость u ”. ●, ○ – эксперимент [7] для $\rho_0 = 10.337 \text{ г/см}^3$ и $\rho_0 = 6.346 \text{ г/см}^3$, соответственно. Сплошные линии – расчеты: 1 – ударная адиабата UO_2 с флюоритной структурой с начальной плотностью образцов 10.337 г/см^3 ; 2 – ударная адиабата расплава UO_2 при ударном сжатии образцов твердого диоксида урана с начальной плотностью образцов 10.337 г/см^3 ; 5 – ударная адиабата UO_2 с флюоритной структурой с начальной плотностью образцов 6.346 г/см^3 ; 6 – ударная адиабата расплава UO_2 при ударном сжатии образцов твердого диоксида урана с начальной плотностью образцов 6.346 г/см^3 ; 3 – штрих-пунктирная прямая $P = \text{const } u$. Штриховая 4 – квадратичная аппроксимация экспериментальных точек ●, не принадлежащих UO_2 с флюоритной структурой. P_1 – начало полиморфного перехода при ударном сжатии, P_2 – окончание полиморфного перехода при ударном сжатии, P_3 – окончание плавления UO_2 с неизвестной структурой в условиях ударного сжатия

го UO_2 до давлений $\approx 20\text{--}40 \text{ ГПа}$ и, соответственно, расплава UO_2 в диапазоне $\approx 30\text{--}150 \text{ ГПа}$.

Заметим далее, что экспериментальная ударная адиабата пористости $m = 1.06$ содержит фазовый переход, идущий с уменьшением удельного объема. Об этом свидетельствуют два излома и их характер на ударной адиабате диоксида урана. Действительно (см. рис.1), из точки $P = 0, u = 0$ можно провести прямую линию 3. Линия 3, $P = \text{const } u$, проведена методом наименьших квадратов через точку $P = 0; u = 0$ и три экспериментальные точки – третью, четвертую и пятую из [7]. Линия 3 соответствует постоянной скорости ударной волны $D = 4.54 \text{ км/с}$. Как видно, эта линия определяет два излома при давлениях $P_1 = 37 \text{ ГПа}$ и $P_2 \approx 55 \text{ ГПа}$. Но, как известно [10, 11], причиной подобных изломов являются переход от упругого сжатия к пластическому и фазовые переходы. Поскольку представленная на рис.1 экс-

периментальная ударная адиабата является ударной адиабатой изначально пористых образцов, то упругопластические эффекты в них невелики. Поэтому в данном случае причиной изломов экспериментальной ударной адиабаты является только фазовый переход. Отклонение участка ударной адиабаты после изломов (при $P > P_1$) вправо свидетельствует о том, что данный фазовый переход идет с уменьшением удельного объема. Рассчитанная с помощью (1) температура ударного сжатия твердого диоксида урана при давлении $P_1 = 37$ ГПа составляет $T_1 = 1015$ К.

Как показано в [12], излом ударных адиабат в точке порога устойчивости, обусловленной фазовым переходом, в координатах P – u составляет небольшую величину и поэтому в этих координатах пара изломов с хорошей точностью ($\approx 1\%$) идентифицирует начало и окончание фазового перехода. Таким образом, изломы на экспериментальной ударной адиабате диоксида урана на рис.1 определяют начало фазового перехода при давлениях ударного сжатия $P_1 = 37$ ГПа и его окончание при $P_2 \approx 55$ ГПа. Соответственно, температура этого фазового перехода при давлении $P_1 = 37$ ГПа составляет $T_1 = 1015$ К.

Вообще говоря, этим фазовым переходом может быть как плавление $\{UO_2 \text{ с флюоритной структурой}\} \leftrightarrow \{\text{расплав } UO_2\}$, так и полиморфный переход $\{UO_2 \text{ с флюоритной структурой}\} \leftrightarrow \{UO_2 \text{ с неизвестной структурой}\}$. Покажем, что в данном случае имеет место полиморфный переход (см. рис.2).

На рис.2 показана рассчитанная с помощью (1) кривая плавления 1 $\{UO_2 \text{ с флюоритной структурой}\} \leftrightarrow \{\text{расплав } UO_2\}$ в диапазоне от растягивающих до мегабарных давлений. Каждая точка кривой плавления получена численным решением равенства химических потенциалов твердого UO_2 с флюоритной структурой и расплава. Как видно, кривая плавления 1 обладает максимумом. Координаты этого максимума составляют по давлению $P_m = 6$ ГПа и по температуре $T_m = 3348$ К. При больших давлениях кривая плавления 1 имеет отрицательную производную $(dT/dP)_m < 0$. Видно, что, согласно этой кривой, UO_2 с флюоритной структурой при давлениях в районе 100 ГПа расплавится при температурах, близких к комнатной. Однако в области давлений $P_1 = 37$ ГПа его температура плавления составляет $T_{m1} \approx 2400$ К, что более чем в два раза превышает величину $T_1 = 1015$ К.

Воспользуемся далее эмпирическим правилом (см. [13]) – “аномальная” кривая плавления с отрицательным наклоном $dT/dP < 0$ является предвестником полиморфного перехода. Это правило вместе с со-

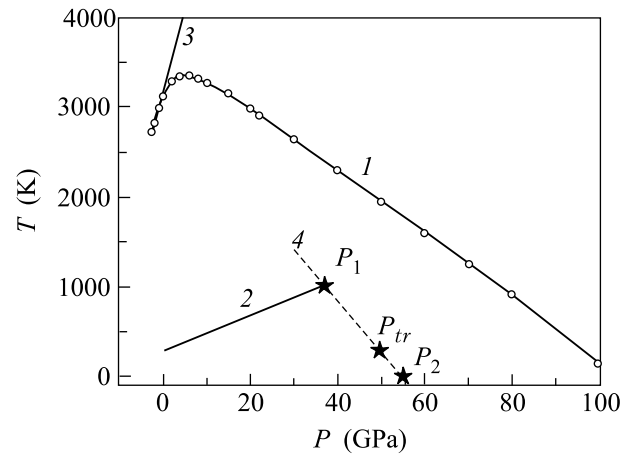


Рис.2. Фазовая диаграмма и термодинамические состояния UO_2 при ударном сжатии в координатах “давление P – температура T ”: 1 – рассчитанная кривая плавления UO_2 с флюоритной структурой, \circ – результаты конкретных вычислений; 2 – рассчитанная ударная адиабата UO_2 с флюоритной структурой с начальной плотностью образцов 10.337 г/см³. Прямая 3 – экспериментальный наклон кривой плавления UO_2 в диапазоне давлений 0-0.25 ГПа из [4]. Штриховая линия 4 – оценка наклона линии равновесия полиморфного перехода UO_2 . P_1 – начало полиморфного перехода при ударном сжатии, P_2 – окончание полиморфного перехода при ударном сжатии; P_{tr} – оценка давления полиморфного перехода UO_2 при комнатной температуре

отношением $T_1 < T_{m1}$ позволяет предположить, что фазовый переход в точке $(P_1; T_1)$ является полиморфным переходом $\{UO_2 \text{ с флюоритной структурой}\} \leftrightarrow \{UO_2 \text{ с неизвестной структурой}\}$. В этой связи отметим, что кривая плавления 1 на рис.2 указывает возможное местоположение тройной точки $\{UO_2 \text{ с флюоритной структурой}\} \leftrightarrow \{UO_2 \text{ с неизвестной структурой}\} \leftrightarrow \{\text{расплав } UO_2\}$.

Оценим величину наклона линии равновесия полиморфного перехода $\{UO_2 \text{ с флюоритной структурой}\} \leftrightarrow \{UO_2 \text{ с неизвестной структурой}\}$ и давления этого перехода при комнатной температуре. Как отмечалось выше, полиморфный переход в ударной волне идет с уменьшением удельного объема. Следовательно, линия равновесия этого перехода имеет отрицательный наклон $dT/dP < 0$. Поскольку ударная адиабата в координатах (давление-температура) в области смеси фаз совпадает с линией равновесия этих фаз [14], то температура на участке ударной адиабаты между P_1 и P_2 будет уменьшаться. Вместе с тем, падение температуры вдоль ударной адиабаты не может перейти нулевое значение температуры. Поэтому, полагая для оценки $T_2 \approx 0$, получим величину наклона линии равновесия

Рассчитанные характеристики фазовых переходов диоксида урана и их погрешности

P_1 , ГПа	T_1 , К	P_2 , ГПа	P_3 , ГПа	P_{tr} , ГПа	$(dT/dP)_{tr}$, К/ГПа	P_{max} , ГПа	T_{max} , К	$(dT/dP)_m$, К/ГПа
37 ± 4	1015 ± 100	55 ± 6	125 ± 25	50 ± 10	-56 ± 30	6 ± 0.6	3348 ± 100	-35 ± 5

как $(dT/dP)_{tr} = -T_1/(P_2 - P_1) \approx -56$ К/ГПа (см. прямую 4 на рис.2).

Полученное значение $(dT/dP)_{tr}$ позволяет дать оценку для давления P_{tr} полиморфного перехода при комнатной ($T_{tr} \approx 300$ К) температуре: $P_{tr} \approx P_1 + (T_{tr} - T_1)/(dT/dP)_{tr} \approx 50$ ГПа. Отметим, что P_{tr} существенно превышает давление полиморфного перехода 29 ГПа из [3].

Наконец, оценим давление ударного сжатия в точке выхода ударной адиабаты из двухфазной области {неизвестная твердая фаза – расплав} путем сопоставления рассчитанной ударной адиабаты расплава диоксида урана с экспериментальными данными. Для этого заметим (см. рис.1), что хотя кривая 2 в пределах разброса экспериментальных точек совпадает с кривой 4 – квадратичной аппроксимацией эксперимента, тем не менее, эти две кривые пересекаются при давлении $P_3 = 125$ ГПа. Таким образом, если отождествить точку пересечения кривых 2 и 4 на рис.1 с выходом ударной адиабаты из двухфазной области {неизвестная твердая фаза – расплав}, то можно заключить, что окончание плавления при ударном сжатии диоксида урана с неизвестной структурой происходит при давлении 125 ГПа.

В заключение обсудим точность полученных расчетных давлений и температур.

Погрешность полученных цифр складывается из погрешностей используемых экспериментальных данных и погрешностей полуэмпирического соотношения (1). Будем считать, что погрешность измерения скорости ударной волны D и массовой скорости u в ударных экспериментах равна типичной величине $\approx 1-2\%$, а погрешность начальной плотности ρ_0 равна 1%. Тогда при расчете давления ударного сжатия по закону сохранения импульса $P = \rho_0 Du$ получаем оценку погрешности для экспериментального давления ударного сжатия $P \approx 5\%$.

Точность расчета давления по (1) определяется в основном величиной подгоночного параметра a_x . Величина же этого параметра зависит от точности эксперимента, который используется для подгонки оптимального значения a_x . В данной работе, как отмечалось выше, для этой цели использовались литературные данные $\rho(T)$ из [1, 2]. Погрешность этих

данных согласно [1, 2], составляет $\approx 1-3\%$. Вариация параметра a_x , соответствующая этим значениям, приводит к вариации рассчитываемых давлений в пределах 10%. Такая же величина характерна и для расчетов температуры ударного сжатия твердого диоксида урана.

Суммируя эти погрешности, получаем суммарную оценку точности рассчитываемых значений P и T в 10–15%.

Отметим, что формальная оценка погрешности для давления в точке P_3 оказывается велика – порядка 100%. Однако анализ взаиморасположения экспериментальных точек и расчетных кривых в координатах $\{D; u\}$ позволяет уменьшить неопределенность для P_3 до $\approx 20\%$.

В таблице подытожены количественные результаты работы с указанием ошибок.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Теплофизика и механика интенсивных энергетических воздействий”.

1. J. K. Fink, M. G. Ghasanov, and L. Leibowitz, *J. Nucl. Mat.* **102**, 17 (1981).
2. J. K. Fink, *J. Nucl. Mat.* **279**, 1 (2000).
3. U. Benedict, G. D. Andreetti, J. M., Fournier et al., *Phys. Lett.* **43**, L171 (1982).
4. M. Manara, C. Ronchi, and M. Sheindlin, *Int. J. Thermophysics* **23**, 1147 (2002).
5. C. Ronchi and T. Wiss, *J. Appl. Phys.* **92**, 5837 (2002).
6. J. P. Crocombette, F. Jollet, L. Thien Nga, et al., *Phys. Rev.* **B64**, 104107 (2001).
7. S. P. Marsh (Ed.), *LASL Shock Hugoniot Data*, Berkley: Univ. California, 1980.
8. А. М. Молодец, *Физ. горения и взрыва* **34**, 94 (1998).
9. В. Я. Ващенко, В. Н. Зубарев, *Физика твердого тела* **5**, 886 (1963).
10. Л. В. Альтшулер, *УФН* **85**, 197 (1965).
11. Н. М. Кузнецов, *ПМТФ №1*, 111 (1966).
12. А. М. Molodets, *High Temperatures* **40**, 484 (2002).
13. С. М. Стишов, *УФН* **96**, 467 (1968).
14. С. Б. Кормер, М. В. Сеницын, А. Г. Кириллов и др., *УФН* **48**, 1033 (1965).