

Metastabil folyadékok - Szakmai zárójelentés

K67930

Témavezető: Imre Attila (MTA KFKI Atomenergia Kutatóintézet)

2007-2011

Az elért eredmények ismertetése:

A folyadékok tulajdonságai nem érthetők meg teljes egészében, ha a folyadékok viselkedését csak a stabil állapotukban ismerjük, ezért tűztem ki célul a metastabil folyadékok vizsgálatát. Egy folyadék többféleképp lehet metastabil, mi leginkább az izotróp húzás hatására létrejövő, folyadék-gőz fázisátmenetre vonatkozó metastabilitással foglalkoztunk; a folyadék ilyenkor gyakran abszolút negatív nyomásúvá válik.

A kutatási terveink szerint az eredményekből 8-16 (azaz évi 2-4) cikket terveztünk; eddig 15 folyóirat-cikk és további 8 konferencia-cikk jelent meg a témában. Terveink szerint további 2-3 kéziratot fél éven belül elküldhetünk. Sajnos további OTKA támogatást a téma folytatására nem kaptunk; remélhetőleg más forrásokból kapunk megfelelő támogatást.

Eredményeinket nyolc csoportba lehet sorolni:

1. Kidolgoztunk két, egymásra épülő módszert, amelyekkel meg lehet becsülni a folyadék-gőz, illetve kevésbé pontosan a gőz-folyadék stabilitási határokat. Az első módszer inkább csak elvi, ugyanis szükséges hozzá a folyadék-gőz határretegben kialakuló tangenciális nyomásprofil ismerete; a második módszerhez viszont csak az interfész vastagsága és a felületi feszültség kell; ezek mindegyike mérhető mennyiség, ellentétben a stabilitási határokkal.

Az első módszer konzisztenciáját rács-Boltzmann és molekuladinamikai szimulációk segítségével teszteltük. A második módszer eddig tiszta folyadékokra alkalmaztuk (argon, hélium 3 és 4, széndioxid és víz), de elvileg alkalmas oldatok és keverékek vizsgálatára is. [1, 4, 8, 10, 18].

2. A spinodálisok (stabilitási határok) ismeretében konzervatív becslés adható arra, hogy egy adott folyadék mennyire túlhevíthető, illetve mennyire bírja elviselni az izotróp húzást (negatív nyomást). Bár a spinodális elég szélsőséges becslést ad (általában a folyadékok nem annyira „erősek”, amint azt a spinodális jósolja, a homogén vagy heterogén buboréknukleáció miatt jóval előbb felfornak/elszakadnak), sokszor nem áll rendelkezésünkre ennél pontosabb adat. A folyadék-gőz stabilitási határokat több gyakorlatilag fontos esetben is megvizsgáltuk, ilyen volt a tervezett Európai Spallációs Forrás (ESS) higanytargetje (normál üzemi feltételek mellett) [7,15], valamint a szintén tervezett negyedik generációs szuperkritikus vizes reaktor (SCWR) vízköre (ú.n. LOCA – Loss of Coolant Accident után) [12, 16].
3. Amennyiben nem tiszta (azaz egykomponensű) folyadékkal van dolgunk, akkor negatív nyomáson nemcsak folyadék-gőz fázisátmenet történhet, hanem szilárd, illetve egy második folyadékfázis is kiválhat. Az utóbbi jelenséggel már hosszabb ideje foglalkozunk. Mivel metastabil állapotban fázisátmeneteket (illetve bármi mást) mérni elég nehéz, ezért olyan módszereket igyekeztünk kidolgozni, amelyekkel a kritikus folyadék-folyadék fázisátmenet előtti anomáliák detektálásával már stabil, vagy enyhén metastabil állapotban előre jelezhető nemcsak a fázisátmenet megtörténe, hanem megadható a pontos hőmérséklete és nyomása is. A 2007-2011-es időszakban egy olyan módszert dolgoztunk ki, amely a gyakran harmadik komponensként jelenlevő, ppm alatti ionos szennyeződések általi ohmos ellenállás anomáliáiból képes előre jelezni a folyadék-folyadék fázisátmenetet, akár 20 MPa „távolságból” is. Azaz ezzel a módszerrel a stabil ($p > 0$) tartományban végzett mérésekből kb. -20 MPa mélységig láthatjuk a folyadék-folyadék fázisátmeneti görbéket, kb. 10-20% pontossággal. [9]
4. Folyadékkristályok és üvegszerű folyadékok tulajdonságainak nyomásfüggését is vizsgáltuk, extrém nagy nyomásoktól (GPa) negatív nyomásokig. Innen már csak egy lépés volt a szilárd anyagok vizsgálata negatív nyomáson. Megvizsgáltuk, hogy a szilárd anyagok és a folyadékok különböző stabilitási és nukleációs határai milyen viszonyban vannak egymással. Szemi-empirikus módszert dolgoztunk ki az olvadási és üvegesedési görbe kiterjesztésére/parametrizálására negatív nyomásokon. Ezen kívül elkezdtuk vizsgálni egyes speciális szilárd rendszerek virtuális stabilitás-sértő tulajdonságait, mint

pl. az egydimenziós negatív kompresszibilitás vagy a negatív Poisson-állandó [2, 3, 5, 6, 13, 19, 20, 23].

5. Geológiai és biológiai releváns folyadékok vizsgálata is szerepelt terveink között. Ezek közül eddig főleg a geológiai releváns folyadékok vizsgálatában értünk el eredményeket. Kísérletileg vizsgáltuk a nukleációs határt (az elért legmélyebb negatív nyomás - 6 MPa volt) és a buborék nukleáció dinamikáját olajoknál és olajkeverékeknél, tiszta olajokra (alkánokra) az eredményeket molekuladinamikai szimulációkkal is összehasonlítottuk; remélhetőleg ezeket az eredményeket egy éven belül publikáljuk. Ugyancsak elkezdtek az iszapok stabilitási határaival kapcsolatos számításokat; ezek az értékek földcsuszamlásoknál (iszapömléseknél) és iszapvulkán-kitöréseknél fontosak számításokat; megfelelő modell kidolgozása után megbecsülhetővé válna ezen események előfordulási valószínűsége és nagysága [21]. Ugyancsak tovább vizsgáljuk biológiai (fás szárú növények folyadéktranszportja) rendszereknél a metastabilitás és negatív nyomás szerepét. Ezekhez kapcsolódva buborék nukleációs számításokat folytatunk, remélhetőleg hamarosan publikálható eredményeink is lesznek. Az utolsó félévben nukleációs és stabilitási számításokat végeztünk sós vízre; ezeket a számításokat francia együttműködésben mért folyadékzárványos kísérleti eredményekkel hasonlítjuk össze. Ezek a rendszerek nagyon metastabilak, akár -100 MPa (-1000 atm!!) negatív nyomás is elérhető bennük; remélhetőleg rövidesen ezeket az eredményeket is publikálhatjuk.
6. 2009-től egyre nagyobb figyelmet szenteltünk a szuperkritikus tartományban levő ún. pszeudospinodális- (pszeudokritikus- vagy Widom-) vonal környékének. Ez a "vonal" (legalábbis a p-T diagrammon vonalként tűnik fel) a stabilitási határok meghosszabbítása a szuperkritikus tartományra. A meghosszabbítás nemcsak mesterséges; míg a stabilitási határokon pl. a kompresszibilitás a végtelenhez tartott, addig a Widom-vonalnál egy erős maximuma van. Több tulajdonság is drasztikusan változik ebben a régióban, jelentősen befolyásolva a szuperkritikus anyag kölcsönhatásait. Bár a szuperkritikus tartományban már nem lehet metastabil a „fluidum”, de a Widom-vonal környékén hasonlító fluktuációk lépnek fel, mint a spinodálisnál, de attól eltérően ezek kísérletileg is vizsgálhatóak. Jelenlegi kutatásaink – az intézet profilja miatt - főképp ahhoz kapcsolódnak, hogy a tervezett SCW reaktoroknál (ez egy negyedik generációs nukleáris reaktor-típus) a

szuperkritikus hűtővíz Widom-vonalhoz közeli változásai hogyan befolyásolják a rendszer működését, stabilitását, biztonságát, stb. [12,14,16,17,22].

7. A lökéshullámok szerepét is vizsgáltuk metastabil gőzben és szuperkritikus vízben, különös tekintettel az esetlegesen fellépő hirtelen fázisátalakulásokra (hirtelen gőzképződés és kondenzáció) [11,12]. Ezek a vizsgálatok szintén a reaktorbiztonság támaszkörében lehetnek fontosak.

Az eredményeket 15 folyóirat-cikkben publikáltuk, ezek közül 9 első szerzős. Nyolc konferencián meghívott előadóként vettem részt, hét további konferencián előadtam, öt alkalommal poszteren mutattam be az eredményeinket. Ezek mellett az alábbi egyetemeken és kutatóintézetekben tartottam meghívott előadást:

- Universitat Politècnica Catalunya, Barcelona, Spanyolország (2008)
- Maribori Egyetem Fizika Tanszék, Maribor, Szlovénia (2009)
- Universitaet Rostock, Rostock, Németország (2009)
- CNRS Institut des Sciences de la Terre d'Orleans, Orleans, Franciaország (2011)
- Ariel University Center of Samaria, Ariel, Izrael (2011)

Publikációk

Folyóiratcikkek

1. A. R. Imre, G. Mayer, G. Házi, R. Rozas, T. Kraska: Estimation of the liquid-vapor spinodal from interfacial properties obtained from molecular dynamics and lattice Boltzmann simulations, *Journal of Chemical Physics*, 128(2008)114708
2. A. R. Imre, A. Drozd-Rzoska, T. Kraska, S. J. Rzoska and K. W. Wojciechowski: Spinodal strength of liquids, solids and glasses, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20(2008)244104
3. Aleksandra Drozd-Rzoska, Sylwester J. Rzoska, C. Michael Roland and Attila R. Imre: On the pressure evolution of dynamic properties in supercooled liquids, *Journal of Physics: Condensed Matter* 20(2008)244103
4. A.R. Imre and T. Kraska: Liquid-vapour spinodal of pure helium-4, *Physica B*, 403(2008)3663-3666
5. Attila R. Imre, Aleksandra Drozd-Rzoska, Ákos Horváth, Thomas Kraska and Sylwester J. Rzoska: Solid-fluid phase transitions under extreme pressures including negative ones, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354(2008)4157-4162
6. J.W. Narojczyk, A. Alderson, A.R. Imre, F. Scarpa and K.W. Wojciechowski: Negative Poisson's ratio behavior in the planar model of asymmetric trimers at zero temperature, *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354 (2008) 4242–4248
7. F. Barna, A. R. Imre, L. Rosta and F. Mezei: Two-phase flow model for energetic proton beam induced pressure waves in mercury target systems in the planned European Spallation Source, *European Physical Journal B*, 66(2008)419–426
8. F. Römer, A. R. Imre and T. Kraska: The relation of interface properties and bulk phase stability: MD simulations of carbon dioxide, *Journal of Physical Chemistry B*, 113(2009)4688-4697
9. Thomas Kraska, Attila R. Imre and Sylwester J. Rzoska: Miscibility holes and continuous liquid-liquid miscibility curves in Types III and IV systems, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 54(2009)1569-1574
10. A.R. Imre and T. Kraska: Estimation of spinodals from the density profile of the vapor-liquid interface, *Fluid Phase Equilibria*, 284(2009)31-37
11. Imre Ferenc Barna, Attila Rikárd Imre, Gábor Baranyai and György Ézsöl: Experimental and theoretical study of steam condensation induced water hammer phenomena, *Nuclear Engineering and Design*, 240(2010)146-150
12. A. R. Imre, I. F. Barna, G. Ézsöl, G. Házi and T. Kraska: Theoretical study of flashing and water hammer in supercritical water cycle during pressure drop, *Nuclear Engineering and Design*, 240(2010)1569–1574
13. Attila R. Imre and Sylwester J. Rzoska: High-pressure melting curves and liquid-liquid phase transition, *Advanced Science Letters*, 3(2010)527-530

14. A R. Imre, G. Házi, Á. Horváth, Cs. Maráczy, V. Mazur and S. Artemenko: The effect of low-concentration inorganic materials on the behaviour of supercritical water, *Nuclear Engineering and Design*, 241(2011)296-300
15. Attila R. Imre, Alexander S. Abyzov, Imre F. Barna and Jörn W. P. Schmelzer: Homogeneous bubble nucleation limit of mercury under the normal working conditions of the planned European Spallation Source, *European Physical Journal B*, 79(2011)107-113

Konferencia-cikkek

16. Attila R. Imre, Imre F. Barna, István Farkas, Attila Márkus, Gábor Házi and Thomas Kraska: Theoretical investigation of sudden vaporization and water hammer in SCWR during Loss of Coolant Accidents, in :Proceeding of the 4th International Symposium on Supercritical Water-Cooled Reactors, Paper No. 14 (CD), 2009
17. Á. Horváth, Gy. Jákli, M. Horváth, A. Csordás, L. Sikó and A.R. Imre: Study of corrosion in supercritical water, in :Proceeding of the 4th International Symposium on Supercritical Water-Cooled Reactors, Paper No. 57 (CD), 2009
18. A.R. Imre, G. Házi and T.Kraska: Estimation of the explosive boiling limit of metastable liquids, in *NATO Science Series: Metastable Systems Under Pressure* (Eds.: S.J. Rzoska, A. Drozd-Rzoska and V. Mazur), 2009, Springer, pp271-278
19. A.R. Imre and S.J. Rzoska: About the shape of the melting line as a possible precursor of a liquid-liquid phase transition, in *NATO Science Series: "Metastable Systems Under Pressure"* (Eds.: S.J. Rzoska, A. Drozd-Rzoska and V. Mazur), 2009, Springer, pp233-236
20. S. J. Rzoska, A. Drozd-Rzoska and A.R. Imre: The link between the pressure evolution of the glass temperature in colloidal and molecular glass formers, in *NATO Science Series: "Metastable Systems Under Pressure"* (Eds.: S.J. Rzoska, A. Drozd-Rzoska and V. Mazur), 2009, Springer, pp31-37
21. Imre, Attila: Negatív nyomás folyadékokban: Az iszapvulkánok fizikája (Negative pressure in liquids: the physics of mud-volcanoes, in Hungarian), in Proc. IV International Scientific Conference "Hungary-Azerbaijan: dialogue of cultures" (Magyarország és Azerbajdzsán: A kultúrák párbeszéde), vol1, pp50-55, 2009
22. A R. Imre, G. Házi, Á. Horváth, Cs. Maráczy, V. Mazur and S. Artemenko: The effect of inorganic materials on the behaviour of SCW in the vicinity of the pseudo-spinodal line, Proc. of the 12th European Meeting on Supercritical Fluids; New Perspectives in Supercritical Fluids Materials, Nanoscience and Processing, Paper CO89 (CD), 2010
23. Attila R. Imre: Condensed Matters Under Negative Pressure, Proceeding of the 55th DAE Solid State Physics Symposium, December 26 – 30, 2010, Manipal University, Madhav Nagar, Manipal, Karnataka, India, nyomdában

Konferenciák

Meghívott előadások

1. A.R. Imre, A. Drozd-Rzoska and S.J. Rzoska: Solid-fluid phase transitions under extreme pressures including negative ones, 4th International Workshop on Functional and Nanostructured Materials, Gdansk-Jelitkovo, Sept. 1-5, 2007, (invited lecture)
2. Attila R. Imre, Aleksandra Drozd-Rzoska, Thomas Kraska, Sylwester J. Rzoska and Krzysztof W. Wojciechowski: Spinodal strength of liquids, solids and glasses, ESF Exploratory Workshop on Glassy Liquids Under Pressure: Fundamentals and Applications, Ustron, Poland, Oct. 10-14, 2007 (Invited lecture)
3. Attila R. Imre: Negative Pressure States in Condensed Matters, Zimányi Winter School on Heavy ion Collision Physics, Budapest, December 5-7, 2007 (invited lecture)
4. A. R. Imre, G. Mayer, G. Házi, R. Rozas, F. Römer and T. Kraska: Estimation of explosive boiling limit of metastable liquids, NATO Advanced Research Workshop Metastable Systems Under Pressure: Platform for New Technologies and Environmental Applications, 4-8 October, 2008, Odessa, Ukraine (Invited lecture)
5. A. R. Imre, G. Mayer, G. Házi, R. Rozas and T. Kraska: Determination of spinodals from interfacial properties and their application in nuclear safety, 13th Workshop on Nucleation Theory and Applications, Dubna, Russia, April 11-19, 2009 (invited lecture)
6. A.R. Imre, P.R. Williams, R.L. Williams, M.S. Barrow, T. Kraska and J.W.P. Schmelzer: Bubble Nucleation in Geo-Fluids, XIV-th Research Workshop Nucleation Theory and Applications, April 10-18, 2010, Dubna, Russia, (invited lecture)
7. A. R. Imre: Stability and cavitation of various geologically important liquids, XIIth Russian Conference of Experimental Mineralogy, 20-24 Sept, 2010, Chernogolovka, Russia (invited lecture)
8. Attila R. Imre: Condensed Matters Under Negative Pressure, Proceeding of the 55th DAE Solid State Physics Symposium, December 26 – 30, 2010, Manipal University, Madhav Nagar, Manipal, Karnataka, India (invited lecture)

Előadások

9. Attila R. Imre, G. Mayer, G. Házi, R. Rozas and T. Kraska: Estimation of the liquid-vapour spinodal in pure liquids using interfacial properties, 20th International Conference on Chemical Thermodynamics, Warsaw, Poland, August 3-8, 2008 (oral presentation)
10. A. R. Imre, G. Mayer, G. Házi, R. Rozas, F. Römer and T. Kraska: A novel method to determine bulk stability limits for pure liquids from interfacial properties, EMLG/JMLG 2008 Annual Meeting , Understanding Solvation from Liquid to Supercritical Conditions, 31 August - 4 September 2008, Lisboa, Portugal (oral presentation)
11. Attila R. Imre, Imre F. Barna, István Farkas, Attila Márkus, Gábor Házi and Thomas Kraska: Theoretical investigation of sudden vaporization and water hammer in SCWR during loss of coolant accidents, 4th International Symposium on Supercritical Water-Cooled Reactors, Heidelberg, Germany, March 8-11, 2009, CD paper No.14 (oral)
12. A. R. Imre, F. H. Veliyev and I. S. Guliyev: Negative pressure in liquids: the physics of mud-volcanoes (Negatív nyomás folyadékokban: Az iszapvulkánok fizikája), 4th International Conference - Hungary-Azerbaijan: dialog of cultures, Nov. 03-04, 2009, Budapest, Hungary (oral presentation)
13. Imre Attila, Thomas Kraska: A termodinamikai stabilitási határ és a folyadék-gőz határfelület (The thermodynamic stability limit and the liquid-vapour interface), Statisztikus Fizika Nap - 2010 (Statistical Physics Day - 2010), March 22, 2010, Budapest, (oral presentation)
14. A R. Imre, G. Házi, Á. Horváth, Cs. Maráczy, V. Mazur and S. Artemenko: The effect of inorganic

materials on the behaviour of SCW in the vicinity of the pseudo-spinodal line, 12th European Meeting on Supercritical Fluids; New Perspectives in Supercritical Fluids Materials, Nanoscience and Processing, 9-12 May 2010, Graz, Austria (oral presentation)

15. Attila R. Imre, Williams P, Williams R, Barrow M., Kraska T. Schmelzer J.: Bubble nucleation in confined systems under negative pressure, 5th International Conference PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS, May. 20-24, 2010, Kiev, Ukraine (oral presentation)

Poszterek

16. Aleksandra Drozd-Rzoska, Sylwester J. Rzoska and Attila R. Imre: On the isothermic, pressure counterpart of the Angell plot, ESF Exploratory Workshop on Glassy Liquids Under Pressure: Fundamentals and Applications, Ustron, Poland, Oct. 10-14, 2007 (poster)
17. A. R. Imre, G. Mayer, G Házi, R. Rozas, F. Römer , and T. Kraska: Estimation of the liquid-vapour spinodal for water and other liquids from interfacial properties, Faraday Discussion 141: Water - From Interfaces to the Bulk, 27 - 29 August 2008 Heriot-Watt University, Edinburgh, United Kingdom (poster)
18. V. Mazur, S. Artemenko, A. R. Imre, J. L. Tamarit, A. Drozd-Rzoska and S.J. Rzoska: Supercritical fluids as a medium for processing and destruction of organic materials, EMLG/JMLG 2008 Annual Meeting , Understanding Solvation from Liquid to Supercritical Conditions, 31 August - 4 September 2008, Lisboa, Portugal (poster)
19. A. R. Imre and S.J. Rzoska: High-pressure melting curves and liquid-liquid phase transition, NATO Advanced Research Workshop Metastable Systems Under Pressure: Platform for New Technologies and Environmental Applications, 4-8 October, 2008, Odessa, Ukraine (poster)
20. Imre, Attila R., Barna I., Házi G., Horváth Á., Maráczy Cs., Mazur V., Artemenko S.: The effect of some inorganic materials on the thermohydraulic behaviour of supercritical cooling water in Generation IV nuclear power plants, 5th International Conference PHYSICS OF LIQUID MATTER: MODERN PROBLEMS, May. 20-24, 2010, Kiev, Ukraine (poster)

Előadások (társzerzők által előadva)

21. Victor A. Mazur, Attila R. Imre, Josep L. Tamarit, Sylwester Rzoska: Global phase behaviour of organic toxicants in supercritical water, in 4th International Conference: Physics of Liquid Matter – Modern Problems, May 23-26, 2008, Kyiv National Taras Shevchenko University, Ukraine (oral)
22. A. R. Imre, G. Mayer, G. Házi, R. Rozas, T. Kraska, Determination of spinodals in pure fluids from interfacial properties: molecular dynamics and lattice Boltzmann simulations, Proceedings of the 23rd European Symposium on Applied Thermodynamics, Cannes (May 29- June 01, 2008) (oral)
23. Á. Horváth, Gy.Jákli, M. Horváth, A.Csordás, L. Sikó and A. R. Imre: Study of corrosion in supercritical water, 4th International Symposium on Supercritical Water-Cooled Reactors, Heidelberg, Germany, March 8-11, 2009, CD paper No.57 (oral)

Poszterek (társzerzők által bemutatva)

24. Jörn W. P. Schmelzer, Alexander S. Abyzov, Attila R. Imre, Vladimir M. Fokin: Theory of pore formation in a "stretched" diopside glass: Generalized Gibbs approach, International Congress on Glass, Bahia-Brazil, September 20-25, 2010 (poster 0032)