# Stabilitás és fázisátmenetek kondenzált anyagokban

MTA doktori értekezés

Imre Attila



MTA Energiatudományi Kutatóközpont

Budapest

2014

# Tartalomjegyzék

1. Negatív nyomású állapotok folyadékokban	3
1.1 Már a régi görögök is	3
1.2 Tévhitek	5
1.3 Elméleti háttér	7
1.4 Saját kutatási területek	11
1.5 Köszönetnyilvánítás	12
2. Folyadék-gőz és gőz-folyadék stabilitási határok egykomponensű folyadékoknál	13
2.1 A termodinamikai stabilitási határ és a nukleációs határok	13
2.2. Állapotegyenletek és stabilitási határok	16
2.3. Negatív nyomás: a nyomástenzortól a skaláris nyomásig	19
2.4. A folyadék-gőz határfelület nyomásviszonyai	20
2.5. Shan-Chen fluidum vizsgálata	23
2.6. Lennard-Jones argon	25
2.7 A felületi feszültség és a benne rejtőző spinodális	27
2.8. Széndioxid és <i>n</i> -nonán	29
2.9. Víz, víz, tiszta víz	34
2.10. Nyomásprofil nélküli spinodális-számítás	37
2.11. Hélium-4 LV spinodális becslése kísérletileg mérhető adatokból	40
2.12. Explozivitás	42
2.13. Összefoglalás	45
3. A negatív nyomás szerepe rendezettebb anyagokban	46
3.1. Szilárd anyagok negatív nyomáson	46
3.2. A stabilitási és egyensúlyi görbék kiterjesztése	50
3.3. Az üvegátmenet meghatározása	52
3.4. Fázisátmeneti és üvegesedési görbék alakja a T-p síkon	55
3.5. Az üvegesedési hőmérséklet nyomásfüggése	56
3.6. Izotróp-nematikus átmenet nyomásfüggése	58
3.7. Olvadás/fagyásponti görbék nyomásfüggése	59
3.8. Az olvadáspont-görbe alakja és a hipotetikus folyadék-folyadék fázisátmenet	61
3.9. Összefoglalás	64
4. Folyadék-folyadék fázisátmenet két- és többkomponensű rendszerekben	66
4.1. Makromolekulás oldatok elegyedési tulajdonságai	66
4.2. Az UCST és LCST általános nyomásfüggése – hőmérséklet-jellegű gondok	69
4.3. Az UCST meredeksége és görbülete – nyomás-jellegű gondok	70
4.4. UCST és LCST – egy görbe vagy két görbe?	72
4.5. Folyadék-folyadék fázisátmenet negatív nyomáson – közvetlen mérések	74
4.6. Folyadék-folyadék fázisátmenet negatív nyomáson – közvetett mérések	78
4.7. A folyadék-folyadék fázisátmeneti görbék és a folyadék-gőz stabilitási határok	83
4.8. A nyomásfüggés "mestergörbéje"	85
· · · · ·	

1

	4.9. A moltömegfüggés leírása nyomásváltozás hatására fellépő oldószerminőség romlás és javulás esetén	89
	4.10. Oldhatósági sziget a koncentráció-nyomás térben	92
	4.11. Összefoglalás	93
5.	A szuperkritikus víz, mint potenciális munkaközeg IV. generációs atomreaktoroknál	95
	5.1. Szuperkritikus állapot	95
	5.2. A víz Widom-régiójának térképe és szerkezete	98
	5.3. Termohidraulikai kódok használhatósága a szuperkritikus régióban	101
	5.4. Szervetlen szennyeződések hatása a szuperkritikus víz Widom-régióbeli viselkedésére	107
	5.5. Szimultán vízütés és robbanásszerű forrás szuperkritikus vizes rendszerekben	112
	5.6. Összefoglalás	117
6	Összefoglalás	119
	6.1. Tézispontok	120
	6.2. Az eredmények hasznosíthatósága	122
7. Hivatkozások		123
	7.1. A tézisek alapjait képező saját publikációk	123
	7.2. A tézisek alapjait képező egyéb saját eredmények	125
	7.3. A témához kötődő, tézispontokban nem szereplő további saját publikációk	125
	7.4. Egyéb hivatkozások	128
8.	Első függelék: Negatív nyomású állapotok előállítása és mérése	137
	8.1. Dinamikus, anizotróp és izotróp nyomások	137
	8.2. Sztatikus, anizotróp nyomás	139
	8.3. Sztatikus, izotróp nyomás	139
9.	Második függelék	146
	9.1. A felhasznált állapotegyenletek ismertetése	146
	9.2. Gyakran használt rövidítések	148

#### 1. Negatív nyomású állapotok folyadékokban

#### 1.1. Már a régi görögök is...

A tudománytörténet gyakran használja a "már a régi görögök is" fordulatot, utalva arra, hogy sok, számunkra újnak és meglepőnek tűnő jelenséget már évezredekkel ezelőtt is ismertek és tanulmányoztak. Ebben a rövid bevezetőben több "régi görög" is szerepel; az első egy régen, bár nem évezredekkel ezelőtt élt holland, mégpedig a XVII. századi optikuscsillagász-fizikus Christiaan Huygens. 1661 őszén-telén az akkor még újdonságnak számító Torricelli-csővel kísérletezett. A Huygens által használt cső 1 méternél jóval hosszabb volt; a gondosan megtisztított csövet feltöltötte tiszta higannyal, majd a nyitott alját higanyba merítve megfordította. Ekkor a higany szintje visszaesett 76 cm-re (Huygens 27-28 hüvelykben adta meg; ez inkább francia, mint angol hüvelyk lehetett) (Kell 1983)<sup>1</sup>. Eddig semmi meglepő nem volt a dologban. A kísérletek kisebb részében viszont a higany szintje nem esett le, a cső teljes egészében higannyal töltött maradt, ekkor a számítások szerint a 76 cm feletti részen negatív volt a nyomás. A kísérlet sematikus vázlata az 1.1. ábrán látható.



1.1. ábra: A Toricelli- és Huygens-kísérletek összehasonlítása a folyadékoszlop magasságfüggő nyomásának ábrázolásával.

Torricelli kísérletében a higanyoszlop állandóan visszaesett 76 cm-re (illetve ha nem, ezt Torricelli nem hozta nyilvánosságra), míg Huygens esetében előfordult, hogy feltapadt az

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> A dolgozatban a tézispontok alapjait képező saját hivatkozásokat kövér, az egyéb saját hivatkozásokat dőlt, a nem saját hivatkozásokat pedig normál betűvel jelölöm.

oszlop tetejére; ekkor az oszlop alsó része "húzta" a felsőt. Egy pár évvel későbbi kísérletben Boyle próbálta meg reprodukálni Huygens eredményeit (Kell 1983) egy 75 hüvelykes, azaz kb. 2 méteres csövet használva; ekkor a nyomás kb. -1.7 bar lehetett a higanyoszlop tetején. Huygens a következő év februárjában levélben értesítette a londoni Royal Society-t az érdekes eredményekről, majd ugyanebben az évben be is mutatta a kísérleteit. Ezek után többen is megismételték a kísérleteket (pl. Boyle, Brounckner, Hooke) (Birch 1756). Ezeket az eredményeket nem publikálták, de pár évvel később, 1672-ben Huygens megjelentetett egy rövid ismertetőt (Huygens 1672) (ld. az 1.2. ábrát).

# (5027) Numb. 86 PHILOSOPHICAL TRANSACTIONS.

August 19. 1672.

#### The CONTENTS.

An Extract of a Letter of M.Hugens, attempting to render the Caule of that odd Phænomenon of the Quickfilvers remaining supended fur above the Usual height in the Iorricellian Experiment. An

1.2. ábra: A Philosophical Transactions 1672-es száma, Huygens (Hugens) cikkével ("Kivonat Hugens Úr leveléből, amelyben magyarázatot próbál adni azon különös jelenségre, amikor a Torricelli-kísérletben a higany függve marad a szokásos magassága felett").

Mivel a kohézió és adhézió elmélete ekkor még nem volt kidolgozva, valamint a kísérletet nehéz volt reprodukálni, a kutatások a hetvenes évek közepére abbamaradtak<sup>2</sup>. Az eredmények sem váltak ismertté, bár egy ideig még nem is felejtődtek el; pl. a XIX. század elején Young és Laplace is ismerték és használták őket (Kell 1983). Ezután viszont kikoptak a tudományos köztudatból.

A történet következő "régi görögje" 1844-ben tűnik fel egy ifjú – akkor 22 éves – belga (vallon), Francois-Marie-Louis Donny személyében, aki szeretett volna egy pontos barométert építeni; ehhez higany helyett kénsavat használt. Huygens-hez hasonlóan ő is észrevette, hogy a folyadék néha feltapad. Meglátogatott néhány barométer-készítő

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> A XVII-XVIII. század természettudományának determinisztikus szemléletében egy X hatásra mindig Y lesz a válasz; ha csak néha Y, máskor Z, akkor a kísérlet valószínűleg rossz.

szakembert, akik elmesélték neki, hogy ez egy közismert hiba, meg kell kocogtatni a cső tetejét és akkor minden rendben lesz. Szerencsére ez a válasz Donny-t nem elégítette ki, több mérést is elvégzett és publikálta is az eredményeit (Donny 1843; Donny 1846; Trevena 1980). Sajnos az ő eredményei sem hozták meg a kívánt áttörést, ehhez még pár évet várni kellett.

Az áttörés Marcelin Berthelot nevéhez fűződik, aki 1850-ben publikálta azokat a kísérleteit, amelyekben egy, az általa kidolgozott módszerrel vizsgálta a különféle folyadékokban elérhető maximális negatív nyomást (Berthelot 1850; Trevena 1978). Ezután egyre többen vizsgáltak negatív nyomású folyadékokat (pl. Reynolds 1882), valamint más tudományterületeken is elfogadottá vált, pl. botanikában, ahol a 10 méternél magasabb fák folyadéktranszportját magyarázták a negatív nyomású (vagy általánosabban, a metastabil) folyadékok vizsgáltat sosem került a tudomány frontvonalába, sőt –ami sokkal szomorúbb – az eredmények egy szűk rétegen kívül olyannyira nem terjedtek el, hogy a vegyészek és fizikusok egy része nem is hallott arról, hogy a nyomás negatív értéket is felvehet. Ennek okait a fejezet második részében elemzem.

#### 1.2. Tévhitek

A köztudatban – és ezalatt most a tudományos köztudatot értem – a nyomás általában egy skalár mennyiség, amely mindig nem-negatív. Ennek a szemléletnek talán az a fő oka, hogy sokunkban a gáztanban bevezetett nyomáskép maradt meg; részecskék ütköznek egy fallal, a nyomás a sebességgel és a részecskeszámmal arányos, ha a sebességet vagy méginkább a részecskeszámot nullává tesszük (vákuum) akkor a nyomás nulla lesz. A falra merőleges sebességet nem tehetjük negatívvá (akkor nincs ütközés), mint ahogy a részecskeszámot sem, azaz a nyomással lemehetünk nulláig, de sosem lehet negatív az értéke... legalábbis e szerint a modell szerint.

Nehéz lenne ellenállni a kísértésnek – így nem is teszem - hogy ezen a helyen egy nálam sokkal jobb tollú szerzőtől, az irodalom mellett a tudományokban is igen járatos Németh Lászlótól idézzek. A Négy Könyv-ben (Németh 1988) az alábbi módon ír a nyomásról:

#### "ANYAGHALMAZOK

Az anyaghalmazok területét a kutatás a legmegfoghatatlanabb halmazállapot - a gázok felől fogta meg. A gázok megismerésében a három legfontosabb lépés: 1. A gázok nyomásának s térfogatának összefüggése - melyet a Royal Societybe tartozó Boyle 1664-ben, a francia Mariotte pedig hét évvel később ismert föl. Eszerint a gázok nyomásának s térfogatának szorzata állandó szám, ami azt jelenti, hogy ha a nyomást kétszeresre növeljük, a térfogat a felére zsugorodik (összeszorozva őket csak így

kapjuk ugyanazt a konstanst). 2. A következő lépés több mint százhúsz éven át váratott magára, a megtétele Gay-Lussac nevéhez fűződik. A Boyle-Mariotte-törvény nem veszi figyelembe a hőmérsékletet; Gay-Lussac azt nézte meg, hogy a hőmérséklet változása állandó nyomáson hogy befolyásolja a térfogatot, vagy állandó térfogaton a nyomást. Két hasonló egyenletet kapott

A térfogaton:  $vt = v0(1+a \cdot t)$ 

a nyomáson:  $pt = p0(1+a \cdot t)$ 

ahol a hőtágulási együttható, a, mint a mérések kimutatták, minden gázra 1/273. A két egyenlet egyesíthető, vagyis változó térfogatnál, nyomásnál és hőmérsékletnél v1 p1 = v0 p0(1+a·t). Ha ezt a törvényt olyan nyugvó gázra vonatkoztatjuk, melynek nyomása zérus fokon egy atmoszféra, térfogata pedig egy grammolekula térfogata, azaz 22,4 liter, ebben az esetben

p·v=22,4(1+1/273t)=22,4(273+t)/273=22,4/273·T=R·T,

ahol R=22,4/273=0.82-t nevezzük egyetemes gázállandónak.

Ez az 1/273 egyike a legnevezetesebb számoknak, amelyeket a természet határértékül elénk dobott. -273 fokon a nyomás p1 = p0(273-273)/273 = 0 lesz, ezalatt pedig már negatív szám lenne ugyanúgy a térfogat is. Minthogy nyomás és kiterjedés nélküli anyag - vagy éppen negatív nyomás és kiterjedés - nem képzelhető el, -273°-nál alacsonyabb hőmérséklet sem állítható elő. Azért nevezik ezt az abszolút zérus foknak, az innét számított 273+t hőmérsékletet pedig abszolút hőmérsékletnek." (kiemelés tőlem)

Mint a következő fejezetekben majd láthatjuk, a következtetése teljesen korrekt, gázok esetében p=0 egy tényleges alsó határ, de senki sem állította, hogy ez kondenzált anyagoknál is így lenne.

A problémát tovább bonyolítja, hogy mindezek ellenére mégis gyakran olvashatunk negatív nyomásról. Pl. a Web of. Science keresőjébe tárgyszóként beírva a "negative pressure" OR "negative pressures" kifejezést, a 2012 évre összesen 564 találatot kapunk. Ezeknek legnagyobb része - ezesetben több mint ötszáz - orvosi cikk, illetve levegőáramlással foglalkozó mérnöki cikk, ahol a negatív nyomás az atmoszférikusnál kisebb, de nullánál nagyobb állapotokat jelenti. Marad 28; ezek egy része asztrofizikai, ahol a negatív nyomás a sötét energia jellemzője, gyakran negatív energiasűrűségként is említik. A sötét energiáról és a negatív nyomásáról magyarul is található összefoglaló cikk; ha már korábban Németh Lászlót idéztem, akkor itt lányának, Németh Juditnak a cikkét említeném meg (Németh 2004). Formailag a sötét energia negatív nyomása valóban nyomás (energia térfogat szerinti deriváltja) de még elég távol van a köznapi nyomásképtől. Végezetül feltűnik néhány cikk, amelyek egyik előző kategóriába sem férnek bele; ezek között érdemes körülnézni. Akadnak növényélettani cikkek, ahol a növényekbeli folyadéktranszport egyik hajtóerejéről, a xilémben (a fás rész csatornáiban) fellépő negatív nyomásról olvashatunk, amely akár a megapaszkálos nagyságrendet is elérheti (csupán emlékeztetőül, 1 MPa=10 bar). Ugyancsak találkozhatunk geológiai cikkekkel, ahol folyadékzárványok több tíz vagy száz MPa-s negatív nyomásáról írnak. Pár orvosi vagy mérnöki cikk is feltűnhet, ahol a negatív nyomás tényleg

6

negatív; ezek leginkább ultrahanggal foglalkozó cikkek. Végezetül pedig marad egy pár cikk, amelyben izotróp módon megfeszített folyadékok tulajdonságaival foglalkoznak, akár a száz MPa-s negatív nyomástartományig is leereszkedve; ezek azok, amelyek a leginkább érdekesek számunkra. A kezdeti 564 cikken felül további néhány releváns cikket találhatunk a kavitáció, buborék-képződés, stabilitási határok témában, amelyek ugyancsak foglalkoznak negatív nyomású állapotokkal, de még így is messze vagyunk attól a cikkszámtól, amit "forróbb" témákról, pl. nanocsövekről találhatunk.

Angol nyelven több könyv és összefoglaló cikk is foglalkozik negatív nyomású folyadékokkal (Skripov 1974; Trevena 1987; Skripov és tsai. 1988; Debenedetti 1996; *Imre és tsai. 2002*; Skripov és Faizullin 2006), ezek egy része viszonylag könnyen hozzáférhető a kutatók számára. Magyar nyelven eddig csupán pár könyvben történt említés arról, hogy a folyadékok nyomása (amelyet gyakran hívnak termodinamikai nyomásnak, hidrosztatikai nyomásnak vagy abszolút nyomásnak) negatív is lehet; részletesebb tárgyalás sehol sem található. Ezt a hiányt próbálom – legalább részben - pótolni ezzel a kissé bő lére eresztett fejezettel és a dolgozat végén lévő első függelékkel.

#### 1.3. Elméleti háttér

A negatív nyomás léte már egyszerű folyadékmodelleknél is megmutatható. Szemléltető példaként az ú.n. van der Waals állapotegyenletet használjuk (van der Waals 1873), amely az egyik legkorábbi állapotegyenlet.

A van der Waals állapotegyenlet az egyik legegyszerűbb állapotegyenlet, amely képes volt a gázok mellett a folyadékok egyes tulajdonságait és a köztük létrejövő fázisegyensúlyt is leírni. Az egyenlet többek között az alábbi formában írható:

$$\left(p + \frac{a}{V_{\rm m}^2}\right) (V_{\rm m} - b) = RT$$
 1.1.

ahol p a nyomás, T a hőmérséklet,  $V_m$  a móltérfogat, a és b pedig anyagfüggő állandók. Az egyenlet a móltérfogatban harmadrendű, ezért az ú.n. köbös állapotegyenletek családjába tartozik. Minden hőmérséklethez felrajzolhatjuk a hozzá tartozó izotermát, ezt általában p-Vvagy p- $\rho$  térben teszik (ahol  $\rho$  a sűrűség); az 1.3. ábrán a pV-térbeli ábra látható.

Az ábrán látható izoterma alakját "van der Waals hurok"-nak is nevezik. Ezt az izoterma-alakot két évvel van der Waals dolgozata előtt James Thomson vezette be (Thomson 1871). A van der Waals izotermák egyik, számunkra igen fontos jellegzetessége az, hogy alacsony hőmérsékleten metszik a p=0 tengelyt, azaz egy részük a negatív nyomású régióban



1.3. ábra. Sematikus szubkritikus hőmérsékletű van der Waals izoterma. Az egyensúlyi fázisokat (stabil folyadék és stabil gáz) nyilak jelzik, ezeket pl. a Maxwell-konstruckcióval lehet megtalálni, ahol az A és B területek egyenlőek (ld. pl. Atkins 1994). Ugyancsak nyilak jelzik a két stabilitási határt (VL: gőz-folyadék, LV: folyadék-gőz). A két stabilitási határ között az izoterma kompresszibilitása negatív, ilyen állapotok nem léteznek.

halad<sup>3</sup>. A két extrémum (minimum és maximum) közötti szakaszon a kompresszibilitás negatív lenne. A kompresszibilitás pozitív volta a stabilitás egyik feltétele, itt ez sérül, így az ilyen állapotok nem lehetnek stabilak (Debenedetti 1996). Ezekkel az egyensúlyi termodinamika nem foglalkozik, nemlétezőnek tekinti őket. A két extréma a két stabilitási határ vagy más néven spinodális. A spinodálisokat állandó hőmérsékleten, térfogat-nyomás vagy sűrűség-nyomás térben egy-egy pont jelöli; ezek a pontok hőmérséklet-nyomás térben két, a kritikus pontban összefutó görbét alkotnak. Az egyensúlyi fázisok pl. az ú.n. Maxwellkonstrukció segítségével számolhatók ki (ld. pl. Atkins 1994); ebben az izotermát egy xtengellyel párhuzamos vonallal kell elmetszeni úgy, hogy a görbék alatti területek (A és B) egyenlők legyenek. Ekkor az egyenes két szélső metszete az izotermával megadja az egyensúlyi (stabil) folyadék- és gőzfázis nyomását és moláris térfogatát. Ezzel a módszerrel megszabadulunk az izoterma instabil, negatív kompresszibilitású részétől, de nemcsak attól, hanem két nem instabil szakasztól is, amelyek a két stabil állapot és a két extrémum között helyezkednek el. Ezek az ú.n. metastabil állapotú rendszerek. A stabil folyadékállapot és az izoterma minimuma közötti szakaszon levő állapotok túlhevített folyadékállapotokként, míg a stabil gáz/gőz és a görbe lokális maximuma közötti szakasznak megfelelő állapotok túltelített gőzállapotokként ismertek.

Az 1.4. ábrán az egyensúlyi gőznyomásgörbe és a két spinodális látható p-T térben. Jól látható, hogy a ténylegesen túlhevített folyadékállapotok tartománya csak egy kis része a metastabil folyadékállapotok tartományának. Ennek a tartománynak a jelentős része p=0 nyomás alatt van, normál állapotból (pl. szobahőmérséklet és légköri nyomás) túlhevítéssel

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Ez a tulajdonság majdnem minden állapotegyenletnél létezik, bár akad néhány, ahol az egyenlet alakja nem engedi, hogy az izoterma negatív nyomásértékeket vegyen fel. Ilyen pl. a kezdetekben van der Waals állapotegyenletével versengő, ma már alig használt Dieterici állapotegyenlet (Dieterici 1899; Polishuk és tsai. 2004)

nem érhető el, azaz technikailag nem hívhatjuk a tartomány negatív nyomású részét is túlhevített tartománynak. Ezek az állapotok csak a nyomás p=0 alá csökkentésével érhetők el.

Az eddigiek alapján ki lehet jelenteni, hogy már egyszerű folyadékmodellek szerint is lehetséges negatív nyomás folyadékokban. A továbbiakban azt kívánom bemutatni, hogy ez nem csak egy elméleti lehetőség; ilyen állapotok valóban létezhetnek még makroszkópikus térfogatú folyadékokban is, ráadásul az élettartamuk sem rövid, akár évmilliókig is fennmaradhatnak, mielőtt a metastabilitás miatt elforrnának (*Imre és tsai 1998; Imre 2007a*).



1.4. ábra: A víz különböző "fluid" állapotai (Imre 2010b; Imre és tsai. 2013), IAPWS állapotegyenlettel számolva, redukált hőmérsékletnyomás térben. A gőznyomás-görbét szaggatott vonal jelzi, a két stabilitási határt folytonos (gőzfolyadék spinodális: felső vonal, folyadék-gőz spinodális: alsó vonal). A pontozott vonal a p=0értéket jelöli.

Az 1.4. ábrán a víz "fluid" állapotai láthatók, azaz a szilárd (jég) fázisokat elhagytuk. A régiókat IAPWS állapotegyenlettel (Wagner és Pruß 2002) számoltuk ki (*Imre 2010b*; **Imre és tsai 2013**). Az ábrán több régió különíthető el:

- A felső folytonos vonallal jelzett gőz-folyadék spinodális az a határ, ahol a gőz már nem maradhat tovább gőz - felett csakis stabil folyadékfázis létezhet, gyakori jele a VL.
- A szaggatott vonallal jelzett gőznyomás-görbe és a VL spinodális közti keskeny, penge alakú részben stabil folyadék, *vagy* túlhűtött gőz található (ez utóbbira jó példa az ionizáló részecskék detektálására szolgáló ködkamra (Das Gupta és Ghost 1945)).
- Az alsó folytonos vonallal jelzett folyadék-gőz (LV) spinodális amely az a határ, ahol a folyadék már nem maradhat tovább folyadék - magas hőmérsékletű oldalán, p>0 nyomásokon stabil gázt/gőzt találhatunk.
- A "metastabil folyadék" állapotok régiója két részre osztható, a felső háromszög alakú, p>0 részben létezhet stabil gőz/gáz vagy metastabil (túlhevített) folyadék, míg a p<0 részben csakis metastabil (meghúzott) folyadék létezhet. A metastabil</li>

folyadékok oldaláról ez a felosztás csak technikai, a két alrégióban levő állapotok fizikailag nem különböznek egymástól. Ami különbözik, az az állapotok elérhetősége. A túlhevített folyadék állapotok kétféleképp érhetők el, vagy alacsony nyomású stabil folyadékok felmelegítésével (innen a név), vagy nagy nyomású, magas hőmérsékletű stabil folyadékok nyomásának lecsökkentésével. A másik régió ("meghúzott" folyadék) nem érhető el melegítéssel, csakis a nyomás csökkentésével, mégpediglen oly módon, hogy a folyadékot izotróp módon meghúzzuk. A határ a két, technikailag elkülönített rész között nem a p=0, hanem a hármasponti nyomás (víznél pl. 0,0061 bar, Sato és tsai. 1991), de ezt az apró különbséget általában elhanyagoljuk. A stabilitási görbék szerint a víz kb. 300 Celsiusig (nem Kelvinig!) túlhevíthető, azaz légköri nyomáson is folyadék maradhat akár 299 °C-on is; ilyen állapotokat kísérletileg is el lehet érni (Debenedetti 1996).

A p=0 máshol határ, mégpediglen az LV spinodális magas hőmérsékletű oldalán. Stabil gázállapotokat találhatunk a p>0 tartományban, az LV spinodális feletti hőmérsékleteken, de az ott levő p<0 állapotokat semmilyen fluid fázis nem foglalhatja el. Folyadék nem létezhet ott, mert túl lenne a stabilitási határán, gázok pedig nem léteznek negatív nyomású állapotban (Lukács és Martinás 1990; *Imre és tsai. 1998; Martinás és Imre 2002*), ezért ezt a részt senki földjének vagy tiltott állapotoknak nevezik; néha előfordul az "instabil folyadékfázisok" megjelölés is, de ez helytelen, merthogy ha már instabil, akkor nem létezik ott folyadékfázis. Ugyancsak a p<0 állapotok gázfázisokra való tilalma okozta az előző pontban levő első felosztást is.

Ne feledjük el, hogy p-T térben mozogva az LV spinodális *csakis* a folyadékoldal felől közelítve látszik, míg a VL spinodális *csakis* a gőzoldal felől. A másik irányból átszelve ezeket a vonalakat, semmilyen változást nem tapasztalhatunk. Az elnevezésekkel kapcsolatban itt és a továbbiakban is azt a szabályt alkalmazom, hogy az első betű azt a halmazállapotot jelzi, hogy melyik metastabil fázisból közelítek a stabilitási határhoz, míg a második azt, hogy melyik halmazállapotnak kell megjelenni a stabilitási határt elérve. Így az LV spinodálisnál túlhevített vagy meghúzott metastabil folyadékot (L: liquid) melegítünk vagy húzunk még tovább, egészen addig, amíg elérjük azt a stabilitási határt ahol a folyadékállapot már nem tartható fenn és robbanás-szerűen átalakul a folyadék egy része stabil gőzzé (V: vapour), miközben a maradék folyadék is stabilizálódik.

#### 1.4. Saját kutatási területek

A folyadékokkal kapcsolatos kutatásaim 1993 második felében kezdődtek. A kutatások négy nagy területre oszthatók; ezek mindegyike szerepel a dolgozatban, bár nem időrendi, hanem logikai sorrendben. A kutatási területek teljesen jól elválaszthatók, mégis összefüggenek; ezt demonstrálja többek között az 1.5. ábra is, ahol a különböző területekkel foglalkozó fejezetek hőmérséklet-nyomás skálán való "elhelyezkedése" látható.



1.5. ábra: A kutatási területeknek megfelelő fejezetek "elhelyezkedése" a hőmérséklet-nyomás síkban. A szürke vonalak és pontok egy sematikus fázisdiagrammot ábrázolnak (gőznyomásgörbe, hármaspont, szublimációs görbe, olvadáspont-görbe, kritikus pont).

Mivel a kutatási témák eléggé széles területet fednek le, ezért nehéz lenne egy egységes bevezetőt írni. Ezért az első fejezetben leírt általános bevezetés mellett a fejezetek elején lesz egy-egy rövid, a konkrét területtel foglalkozó bevezető rész.

A második fejezetben a tiszta, egykomponensű folyadékok stabilitásával foglalkozom. A folyadék-gőz és gőz-folyadék stabilitási határok kimérhetetlenek, de kidolgoztunk egy módszert, amellyel ezeknek a határoknak a helye megbecsülhető; ezzel több (modell-, illetve valós) anyag stabilitási határát kiszámoltuk. Víz esetében a stabilitási határ ismeretében ki tudtuk választani azokat az állapotegyenleteket, amelyek pontosan írják le a metastabil állapotokat; ezek felhasználásával kiszámítottuk a túlhevített víz robbanás-szerű forrásánál felszabaduló energiamennyiséget. Az 1.5. ábrán az itt leírt állapotok a folytonos fekete vonal által körbefogott területen helyezkednek el.

A harmadik fejezetben ismertetett kutatások az egyes folyadékokban előforduló "egyéb" (azaz nem folyadék-gáz fázisétmeneti) görbék (mint pl. fagyásponti, üvegesedési, izotróp-nematikus) p<0 tartományokban való kiterjeszhetőségével és ennek a kiterjesztésnek a következményeivel foglalkoznak. Ezek a görbék általában az 1.5. ábrán általában a szaggatott vonallal körülvett területen futnak.

A negyedik fejezetben azokat a kutatásokat mutatom be, amelyekben a két- és többkomponensű folyadékokban fellépő folyadék-folyadék fázisátmenetet vizsgáltuk, különös tekintettel azokra a nyomásértékekre, ahol a folyadék már metastabil a folyadék-gőz fázisátmenetre nézve. Ezen kívül igyekeztünk teljes leírást adni ezen rendszerek nyomásfüggésére. A mérési eredmények alapján következtetéseket vonhattunk le a polimer/polimer és polimer/oldószer elegyedésre vonatkozóan. Az 1.5. ábrán az ebben a fejezetben vizsgált állapotok általában a pontozott vonallal jelölt területen találhatók.

Az ötödik fejezet a szuperkritikus tartományban található Widom-régió vizsgálatával foglalkozik; matematikailag és fizikailag ez a régió sok hasonlóságot mutat a stabilitási határok környékével. A dolgozatnak talán ez a leggyakorlatiasabb része, ugyanis a Widom-régióval kapcsolatos vizsgálatok hátterében az állt, hogy megvizsgáljuk, miként használható a szuperkritikus víz, mint alternatív atomerőművi hűtőközeg. A szuperkritikus régió általunk vizsgált részét a szaggatott-pontozott vonallal körülvett térrész jelzi az 1.5. ábrán.

A hatodik fejezet az összefoglalás, majd ezt követi egy terjedelmes, de messze nem teljes irodalomjegyzék. A dolgozatot két Függelék zárja Az első – pótlandó a magyar nyelvű szakirodalom-beli hiányt – a negatív nyomás előállításával és mérésével foglalkozik, míg a második a dolgozatban használt állapotegyenleteket mutatja be és emellett a gyakorta használt rövidítések jegyzékét is tartalmazza.

#### 1.5. Köszönetnyilvánítás

Kutatásaim jelentős részét nem egyedül végeztem. Ezúton is szeretném megköszönni az elmúlt húsz évben velem együtt dolgozó kollegáimnak a segítségét. Az összes nevet hosszadalmas lenne felsorolni – többségük társszerzőként szerepel a publikációkon – de ki kell emelnem három kutatót, akik nélkül az itt ismertetett munka nem jöhetett volna létre: Alexander Van Hook-ot (University of Tennessee, Knoxville, USA), akinél poszt-doktorként először foglalkoztam metastabil folyadékokkal, valamint a két "legtermékenyebb" társszerzőmet, Thomas Kraskát (Universität zu Köln, Németország) és Sylwester J. Rzoskát (Uniwersytet Śląski, Katowice és UNIPRESS, Varsó, Lengyelország). Ugyancsak szeretném köszönetemet kifejezni az AEKI, később EK vezetőinek (Gadó János és Horváth Ákos), akik lehetővé tették, hogy ezzel az atomenergetikát csak részben átfedő témával foglalkozzak. Köszönet illeti még kollegáimat, Schiller Róbertet és Jancsó Gábort, valamint Pálinkás Gábor akadémikust a dolgozat kéziratának kritikus átolvasásáért.

Végezetül szeretném megköszönni családom bíztatását – bár az itt felsoroltak közül ők értik legkevésbé a dolgozatban leírtakat, az mégis leginkább miattuk íródott meg.

#### 2. Folyadék-gőz és gőz-folyadék stabilitási határok egykomponensű folyadékoknál

Mint az előző fejezetben láthattuk, a fluidumok stabilitási határai jól definiáltak és könnyen kiszámíthatók, amennyiben rendelkezünk megfelelő állapotegyenlettel. A leginkább használt módszer az, amikor az adott anyagot leíró állapotegyenletből kiszámítják azokat a feltételeket, amelyeknél az izoterm kompresszibilitás végtelenné válik, majd előjelet vált. A módszernek egyetlen komoly buktatója van, mégpediglen hogy ez a végtelenné válás a mélyen metastabil régióban történik és nincsenek olyan állapotegyenletek, amelyek ebben a régióban megbízhatóak lennének. Ennek oka egyszerű; az állapotegyenletekben szereplő anyagfüggő paramétereket a stabil régióban mért tulajdonságokhoz illesztik, így csak a stabil tartományon belül, illetve annak közvetlen közelében lesznek pontosak. Ha olyan állapotegyenletet szeretnénk, ami viszonylag pontosan leírja a stabilitási határokat, ahhoz metastabil régió-beli, nagy pontosságú mérésekre lenne szükség; ilyenek egyelőre nincsenek.

Ebben a fejezetben azokat a kutatásokat ismertetem, amelyek a folyadék-gőz (és kisebb mértékben a gőz-folyadék) stabilitási határok kiszámításával és a metastabil tartomány-beli tulajdonságokkal kapcsolatosak; a saját eredmények a 2.4.-2.12. részekben találhatók. Ehhez először áttekintem, miért nem lehet ezeket a határokat még csak megközelítőleg sem kimérni, majd bemutatom, hogy a létező állapotegyenletek használata milyen problémákba ütközik. Ezután ismertetek egy általunk kidolgozott új módszert, amely lehetővé teszi a stabilitási határok viszonylag pontos becslését a stabil folyadék-gőz határfelület számolható egyes mérhető vagy tulajdonságaiból. А módszert modellrendszereken, valamint az igen kis számban létező mérési eredmény segítségével teszteltük, majd egyes gyakran használt folyadékok folyadék-gőz és gőz-folyadék stabilitási határainak meghatározására használtuk. A fejezet végén bemutatom, hogy az így kiszámított folyadék-gőz határok segítségével hogyan tudunk egyes, nagy nyomású és hőmérsékletű folyadékok felhasználásához kötődő biztonsági számításokat megbízhatóbbá tenni.

#### 2.1. A termodinamikai stabilitási határ és a nukleációs határok

Már a bevezetőben is felhívtam a figyelmet arra a látszólagos ellentmondásra, hogy légköri nyomáson a víz stabilitási határa kevéssel 300 Celsius (!) felett van, de a hétköznapi tapasztalataink szerint ezen a nyomáson szinte minden esetben megindul a forrás 100 °C-n; nagy ritkán (laboratóriumban, desztillált vízzel) elérhető pár foknyi túlhevítés, de ezzel is maximum 105-110 °C-ig juthatunk el. Ennek oka az úgynevezett heterogén nukleációs határ (Trevena 1987; Debenedetti 1996; *Imre és tsai 2002*).

A heterogén nukleációs határ nem egy anyagfüggő, jól definiált határ; függ a fűtés vagy nyomásváltozás sebességétől, a külvilág hatásaitól (rezgések, kozmikus és egyéb sugárzás) de leginkább a folyadék tisztaságától és a tárolóedénytől. Képzeljünk el egy egyszerű rendszert, amiben a tiszta folyékony víz mellett egy buborék rejtőzködik, vagy egy szilárd szennyeződés repedésében, vagy a tárolóedény falának egy egyenetlenségében. Átlépve a gőznyomás görbét, a rejtőzködő buborék – a görbült határfelület két oldalán levő nyomás különbségét leíró Laplace egyenletnek megfelelően (Atkins 1994) - egy ideig stabil maradhat, köszönhetően az erősen görbült folyadék-gőz határfelületének. Ha a rendszer nyomása már a Laplace-törvényből jövő  $\Delta p = 2\gamma/r$  (ahol  $\gamma$  a felületi feszültség, r a buborék sugara) értéknél nagyobb értékkel van a megfelelő egyensúlyi gőznyomás alatt, akkor viszont a buborék robbanás-szerűen megnő és a forrás góca lesz. Másfajta heterogén nukleációs folyamatok is lehetnek, pl. a folyékony metastabil vízben buborékok (egy egész buborék-lánc) keletkezhet, ha ionizáló sugárzás éri; ez a buborék-kamra működési elve; telített gőzben ugyanilyen elven működik a ködkamra. A heterogén nukleációs határ egyre lejjebb szorítható, ha tisztább folyadékot vizsgálnak és a zavaró környezeti hatásokat amennyire lehet, kiszűrik. A termodinamikai stabilitási határ (spinodális) viszont még így sem lesz elérhető, egy másik effektus, a homogén nukleáció miatt. Nyomás-hőmérséklet térben a heterogén nukleációs határ egy, a kritikus pontban végződő, erősen "szétmaszatolt" görbe, amely a gőznyomásgörbe és a homogén nukleációs határ közt bárhol elhelyezkedhet.

A homogén nukleációt – a heterogén nukleációtól és a spinodálistól eltérően – állapotegyenletekkel nem tudjuk leírni. Az állapotegyenletekben egyes mennyiségek (pl. nyomás, sűrűség) határozott értéket vesznek fel, nem ingadoznak. A homogén nukleációt a makroszkópikusan homogén folyadékon (vagy homogén gőzön) belüli sűrűség-ingadozások okozzák. Közelítve a spinodálishoz, ezek az ingadozások – a kompresszibilitás növekedésének megfelelően – egyre nagyobbak lesznek, míg végül elérkezünk egy határhoz, ahol lesz a folyadékban egy térrész, ahol a térrész mérete kellően nagy, sűrűsége pedig kellően kicsi ahhoz, hogy buborékként viselkedjen és így elindítsa a forrást. Az így kapható homogén nukleációs határ sem éles, többek közt a vizsgálat időtartama is befolyásolja, de épp emiatt az időfüggés miatt ez a határ elméletileg megközelítheti a spinodálist, így gyakran a nagyon tiszta rendszerekben nagyon gyors mérésekkel kapott határt "pszeudospinodális<sup>4</sup>" határnak hívják. Hőmérséklet-nyomás térben a homogén nukleációs határok (több van,

<sup>&</sup>lt;sup>4</sup> Ez a pszeudospinodális nem egyezik meg a szuperkritikus fluidumok pszeudospinodálisával (ld. a szuperkritikus vízzel foglalkozó fejezetet). Ezt az elnevezést több jelenségre is ráhúzták, az irodalomban ez sokszor félreértéseket okoz.

aszerint definiálva hogy adott *t* idő alatt mikor lesz egy buborék megjelenésének valószínűsége egy határértéknél nagyobb) a heterogén nukleációs határ és a spinodális közt helyezkednek el, alakjuk általában követi a spinodálisét.

Ezek a nukleációs folyamatok még a spinodális határ elérése előtt véget vetnek a metastabil állapot létének. Elvileg eléggé közel jutva a stabilitási határhoz, egyes mennyiségek (pl. kompresszibilitás, fajhő) mérésével és ezek extrapolációjával is megállapíthatjuk a spinodális helyét. A probléma az, hogy – akárcsak a kritikus ponthoz közeledve – ezek a mennyiségek másképp változnak a spinodálistól távol és másként a spinodálishoz közel. A változások mindkét esetben hatványfüggvényekkel írhatók le, de a kritikus- vagy spinodális ponttól "messze", illetve ezekhez "közel" az exponensek értéke más (Stanley 1971, Deiters és Kraska 2012). Bár a legtöbb mennyiségnél az exponensek értéke ismert, az egyikből (ú.n. klasszikus viselkedés) a másikba (nem-klasszikus viselkedés) való átmenet pontos "helye" (nyomása, hőmérséklete…) nem ismert, így ezek az extrapolációk nem pontosak. Az eredményül kapott határt ugyancsak pszeudospinodálisnak nevezik<sup>5</sup> (Debenedetti 1996).

Megemlíteném még, hogy fázisátalakuláskor és közvetlenül utána "ránézésre" megállapítható, hogy egy átmenet valamely nukleációs folyamat hatására, vagy a spinodális határt elérve jött létre (Debenedetti 1996). Nukleációs folyamatnál az eredeti fázis megmarad összefüggőnek (azaz bármely pontjából bármelyik másik pontjába eljuthatunk úgy, hogy nem kell fázishatárt átlépnünk), ezen belül keletkezik egy vagy több, általában gömb alakú, egymástól kezdetben elválasztott, de egyre növekvő másodfázis (esetünkben a folyadékban buborékok). A spinodálist elérve viszont a fázisátalakulás után más topológiájú lesz a rendszer; mindkét fázis folytonos marad, nem elkülönült buborékok keletkeznek; leginkább egy természetes szivacsra hasonlít a keletkező kétfázisú rendszer. Ekkor a keletkező kétfázisú (A+B) rendszerben bármelyik A fázishoz tartozó pontból elérhető az A fázis bármely más pontja fázishatár átlépése nélkül; ugyanez igaz a másik , B fázisra is. Ezet az ú.n. kettősfolytonos (angolul bi-continuous) fázisok. Bizonyos idő után a fázisok szeparációja "elrontja" a kezdeti topológiát és akkor már nem látható, hogy mi volt az eredeti folyamat.

Ezek a nukleációs folyamatok nem képezik a kutatásaim központi részét, inkább az "elkerülhetetlen rossz" szerepét játsszák. A hirtelen buborékképződés megszünteti a metastabil állapotot. Bár a keletkező buborékok viselkedése igen érdekes, mi csak

<sup>&</sup>lt;sup>5</sup> Ez a pszeudospinodális nem egyezik meg sem az előző lábjegyzetben, sem a későbbi fejezetekben említett pszeudospinodálisokkal. Mivel a dolgozatban ezek a mennyiségek – a szuperkritikus vízzel foglalkozó fejezetet kivéve - nem játszanak központi szerepet, ezért a megnevezésbeli átfedés remélhetőleg nem lesz zavaró.

érintőlegesen foglalkoztunk vele (*Imre és Schiller 1999; Imre és tsai. 2003b; Barna és tsai. 2008; Imre és tsai. 2011b*), és a jelen dolgozatnak ezek a vizsgálatok nem képezik a tárgyát. A buborékok viselkedéséről és a nukleációs folyamatokról az érdeklődő más helyeken olvashat (Trevena 1984; Debenedetti 1996; Skripov és Faizullin 2006; Baidakov 2007; Schmelzer és tsai. 2011).



2.1. ábra: A víz izotermája 580 K hőmérsékleten Peng-Robinson (a) és IAPWS (b) állapotegyenlettel számolva. A valódi spinodálisok (1,2) és a hamis spinodálisok (3,4) számozottak, a hozzájuk tartozó nyomásértékek az ábrán szerepelnek. A (c) ábrán a két izoterma valódi spinodálisokhoz közeli része látható kinagyítva.



#### 2.2. Állapotegyenletek és stabilitási határok

Mint már korábban is említettem, a spinodálisokat elvileg nagyon könnyen ki lehet számítani az illető anyagot leíró állapotegyenletből. A 2.1/a ábrán egy, a Peng-Robinson állapotegyenlettel számolt 580 K hőmérsékletre vonatkozó víz-izoterma látható (ez 0,896-nak felel meg a redukált<sup>6</sup> hőmérséklet-skálán) (**Imre 2013a**). Az ábrán a folytonos vonallal ábrázolt izoterma mellett feltüntettem a p=0 nyomást (pontozott vonal), valamint a Maxwell-

<sup>&</sup>lt;sup>6</sup> A redukált mennyiségeket az aktuális érték és a kritikus pontban vett érték hányadosaként kapjuk. A kritikus értékek a NIST adatbázisából származnak (NIST 2011); ahol nem, ott a forrást külön feltűntettük.

konstrukcióval számolt egyensúlyi gőznyomást (szaggatott vonal, A és B terület megegyezik). A gőznyomást jelző egyenes és az izoterma metszéspontja a stabil folyadék- és gőzfázist jelöli; az izoterma minimuma a folyadék-gőz, maximuma a gőz-folyadék spinodális; az ezekhez tartozó nyomásértékek -19,8 MPa és 15,0 MPa. A Peng-Robinson állapotegyenlet (Peng és Robinson 1976) egy gyakran használt, egyszerű köbös állapotegyenlet (azaz a térfogat – akárcsak az eredeti van der Waals állapotegyenletnél - legmagasabb hatványa a harmadik). Alkánokra elég pontos, vízre már kissé pontatlanabb. Ha vízre jól alkalmazható állapotegyenletet akarunk, akkor el kell felejtenünk az analitikus alakban felírható állapotegyenleteket és egy úgynevezett referencia-állapotegyenletet kell használnunk. Vízre a legismertebb az Wagner-Pruß féle IAPWS állapotegyenlet (Wagner és Pruß 2002). Ez az egyenlet nagyon pontosan írja le a víz legtöbb tulajdonságát, de több mint 50 hangolható paramétert használ (a van der Waals állapotegyenlet kettőt, a Peng-Robinson hármat). A 2.1/b ábrán az IAPWS állapotegyenlet izotermája látható ugyancsak 580 K hőmérsékleten, de a nyomástengelyen levő értékek az előbbinél három nagyságrenddel (!) nagyobbak. Jól látszik egy kifejlett maximum és egy minimum, de maximum a nagy minimum előtt van (míg a van der Waals és Peng-Robinson állapotegyenletnél utána, azaz nagyobb térfogatokon volt), valamint a hozzá tartozó értékek is valószerűtlenek; ha a víz kibírna -13,9 GPa-t, akkor sokkal erősebb lenne, mint a legerősebb acélok. Közelebbről megvizsgálva láthatjuk, hogy ezek mellett az extrémumok mellett van két másik, sokkal kisebb minimum és maximum is, amelyeknek az értéke már az általunk más közelítések (pl. az előbb említett pszeudospinodális módszer) alapján várt nagyságrendbe esik (11,3 MPa és -6,8 MPa), nem túl messze a Peng-Robinson egyenlet által adott értékektől. A 2.1/c ábrán a két állapotegyenlet együtt látható, kinagyítva a valós spinodálisok környékén.

A két hamis spinodális (amelyek méreteik miatt kiérdemelték a Himalája és a Mariana-árok becenevet) az IAPWS állapotegyenletnek egy, a kezdetektől közismert "hibája" (Wagner és Pruß 2002). Azért nem aggasztották az egyenlet készítőit, mert szándékaik szerint az izotermák azon részei, amelyeket ezek az extra csúcsok befolyásolhatnak, nem játszanak szerepet az általuk leírni szándékozott stabil vagy gyengén metastabil (5-10 K-nel túlhevített folyadék vagy ugyanennyivel túlhűtött gőz) állapotok tulajdonságainak leírásában. Később viszont jobb híján ezt az állapotegyenletet kezdték el alkalmazni olyan állapotokhoz tartozó tulajdonságok kiszámításaira is, amelyek már a stabil résztől messze, de a stabilitási határhoz közel voltak (ld. pl. El Mekki-Azouzi és tsai. 2013). Ezért vált szükségessé, hogy megvizsgáljuk, hogy ez, vagy esetleg egy másik állapotegyenlet alkalmas-e a spinodálisok kiszámítására, illetve más tulajdonságok becslésére mélyen metastabil állapotokban.

A 2.2. ábrán az IAPWS és a Peng-Robinson állapotegyenlet által számított folyadékgőz és gőz-folyadék stabilitási határ, valamint a gőznyomás-görbe látható. A továbbiakban csak a folyadék-gőz spinodálisokat vizsgáljuk. Jól látszik, hogy a két állapotegyenlet nemcsak számszerűleg ad más-más eredményt, de a görbék alakja is más. Az IAPWS-spinodális egy minimum után visszafordul, míg a Peng-Robinson-féle monoton csökkenést mutat. Mivel a különbség a nagyon metastabil régióban van, ezért még máig sem dőlt el az a több évtizedes vita (Skripov 1974; Speedy 1982) hogy melyik forma a helyes. Egyelőre úgy tűnik, hogy inkább a minimummal rendelkező folyadék-gőz spinodális létére van több közvetett bizonyíték (El Mekki-Azouzi és tsai. 2013, Meadley és Angell 2013).



2.2. ábra: A víz folyadék-gőz stabilitási határa Peng-Robinson és IAPWS állapotegyenlettel számolva. A gőznyomás-görbék szintén láthatók a p=0 vonal felett, szaggatott vonallal ábrázolva; a különbség köztük olyan kicsi, hogy ezen a skálán nem látható. Ugyanez igaz a gőz-folyadék stabilitási görbékre is (pontozott vonal).

2.3. ábra: A víz folyadék-gőz stabilitási határa különböző állapotegyenletek alapján (ld. a szövegben). p=0 felett az ugyanezen állapotegyenletekhez tartozó gőznyomás-görbék láthatók.

A 2.3. ábrán további állapotegyenletek spinodálisait hasonlítjuk össze (**Imre és tsai 2013**). Ezek között vannak köbös, analitikus egyenletek (mint a van der Waals (vdW) vagy a Peng-Robinsonhoz hasonlatos Redlich-Kwong (RK, Redlich és Kwong 1949), vannak referencia-állapotegyenletek (ezek gyakran egyenlet-csoportok, sok-sok illeszthető paraméterrel) mint a vízre leggyakrabban használt IAPWS és a természetes olajokban és gázokban előforduló anyagokra (így a vízre is) kidolgozott GERG (Kunz és tsai. 2007), valamint a stabil vízre jó eredményeket adó komplex Xiang-Deiters (XD, Xiang és Deiters

2007) és az szimmetrikus molekulákra kidolgozott Deiters (D, Deiters 1981) állapotegyenletek. Míg a gőznyomást többé-kevésbé mind pontosan számolja (még a van der Waals és Redlick-Kwong egyenleteknél kapott abszolút eltérés sem extrém), a spinodálisaik (itt már csak a folyadék-gőz -LV- spinodálisokat mutatjuk) nagyon eltérőek. Mindemellett figyelemre méltó, hogy három olyan állapotegyenlet, amelyek matematikailag jelentősen különböznek (IAPWS, GERG és Xiang-Deiters), kb. -80 MPa-ig hasonlóképp írják le a spinodálist. Ez még nem bizonyíték arra, hogy ez a spinodális valóban az igazi lenne – többek közt azért sem, mert ebben a régióban az IAPWS állapotegyenletnél a spinodális helyére még nagy hatással lehet az előbb leírt két mesterséges extréma - de jelzi, hogy talán ezen a környéken futhat az igazi is. Bizonyítás csak az lenne, ha valahogy ki lehetne mérni a spinodálist, de mivel a homogén és heterogén nukleáció miatt még megközelíteni is alig lehet, ezért ez az út nem járható. Ezért most megelégszünk azzal, hogy egy általunk kidolgozott, az eddigiektől független módszerrel is megbecsüljük ennek a stabilitási görbének a helyét; ha ez is egybeesik -80 MPa-ig az IAPWS, GERG és Xiang-Deiters állapotegyenlet által számítottakkal, akkor valószínűsíthetjük, hogy ezek az állapotegyenletek kis hibával tényleg képesek leírni a spinodálist és a spinodálishoz kötődő mennyiségeket.

A fejezet következő részeiben bemutatok egy módszert, amellyel egy adott anyag folyadék-gőz stabilitási határa megbecsülhető a stabil folyadék-gőz határrétegben levő negatív, tangenciális irányú (a felületi feszültséget létrehozó) nyomáskomponensből (gyakori a laterális komponens elnevezés is). A módszer elméletileg ugyancsak alkalmas a gőz-folyadék stabilitási határ meghatározására is, de az ehhez szükséges tangenciális maximum gyakran olyan kicsi, hogy a számítást nem lehet kellő pontossággal elvégezni; ahol mégis lehetséges, ott ezt a határt is kiszámítottuk. Az elméleti tárgyaláshoz viszont elsőként meg kell vizsgálnunk a hidrosztatikai vagy termodinamikai skalár nyomás és a kondenzált anyagok leírásánál gyakran használt 3\*3-as nyomástenzor viszonyát.

#### 2.3. Negatív nyomás: a nyomástenzortól a skaláris nyomásig

Szilárd anyagoknál gyakran, fluidumoknál kicsit ritkábban előfordulhat, hogy a nyomás nem írható le skalárként. Ekkor szokták alkalmazni az ú.n. nyomástenzort, aminek az általános alakja:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{xx} & p_{xy} & p_{xz} \\ p_{yx} & p_{yy} & p_{yz} \\ p_{zx} & p_{zy} & p_{zz} \end{pmatrix}$$
 2.1.

A nyomástenzor nem-diagonális elemei a különféle nyírásokat jellemzik. Ezek szilárd anyagoknál fontosak, fluidumoknál általában nem, kivéve gyorsan mozgó és/vagy nagyon viszkózus folyadékokat vagy gázokat. A mi esetünkben ezeket az elemeket nullának vesszük, így a nyomástenzor a következő alakot veszi fel:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & p_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & p_{zz} \end{pmatrix}$$
 2.2.

Ebben az esetben a nyomástenzornak már csak diagonális elemei vannak. Ekkor a skaláris nyomást a következő alakban lehet felírni (Hess, 1991, *Imre és tsai. 1998*, Lyklema és tsai. 2000)

$$p = \frac{1}{3}Tr(\mathbf{P}) = \frac{1}{3}(p_{xx} + p_{yy} + p_{zz})$$
 2.3.

azaz a skaláris nyomás a diagonális elemek átlaga; ez sok esetben akkor is megfelelő, ha a diagonális elemek egymástól jelentősen eltérnek.

A skaláris nyomásra való egzakt áttérés viszont csak akkor lehetséges, ha fennáll az alábbi egyenlőség:

$$p_{xx} = p_{yy} = p_{zz} 2.4.$$

azaz az összes diagonális elem megegyezik (miközben a nem-diagonálisak továbbra is nullák). Ekkor ezek az elemek megegyeznek a skaláris nyomással, azaz a nyomástenzor az alábbi alakot veszi fel:

$$\mathbf{P} = \begin{pmatrix} p & 0 & 0 \\ 0 & p & 0 \\ 0 & 0 & p \end{pmatrix}$$
 2.5.

ahol p a skaláris nyomás. Ekkor a tenzoriális nyomás helyettesíthető lesz a skaláris nyomással. A dolgozatban – ha csak fel nem tüntetem az eltérést – mindig erről az esetről beszélek; ezt nevezem "izotróp nyomásnak". Hasonlóképp amikor a skalár nyomás negatív, akkor mindhárom diagonális elem negatív (és egymással megegyező nagyságú) lesz, kivéve azokat az eseteket, amikor anizotróp negatív nyomást használok (ezt a dolgozatban mindig jelzem).

#### 2.4. A folyadék-gőz határfelület nyomásviszonyai

A folyadékok/gőz határfelületet vizsgálva láthatjuk, hogy nem nulla vastagságú és van belső struktúrája (ld. pl. van der Waals 1894, Wu és Webb 1973). A sűrűségnek a határfelület folyadék felöli oldalán a stabil folyadékéval, a gőz felőlin a stabil gőzével kell megegyeznie; ezen kívül a felületi feszültség léte egy nagyon nagy negatív értékeket felvevő tangenciális

irányú nyomáskomponens létét is jelzi; ennek az integrálja a felület feszültség (Bakker 1928, Felderhof 1970, Rowlinson és Widom 2003). Egy van der Waals típusú izotermát vizsgálva (főleg ha nem térfogat-nyomás, hanem sűrűség-nyomás térbeli izotermákkal dolgozunk), láthatjuk hogy a görbe alakja kissé hasonlít a fent vázolt képre. A későbbiekben láthatjuk, hogy az izotermán látható kis pozitív púp ami az eddigi analógiában nem szerepelt, szintén létezik a határfelületeknél is.

A 2.4. ábrán az 2.1/a ábra izotermáját látjuk, térfogat helyett sűrűség-függéssel és 90 fokkal elfordítva. Ez az ábra "olyan, mintha" egy folyadék-gőz határfelületet ábrázolna, felette a stabil gőzzel, alatta a stabil folyadékkal, a határfelületen belül pedig egy nagy, negatív tangenciális irányú nyomással (a kis pozitív rész méretét tekintve elhanyagolható). Látjuk, hogy az, ami a folyadék-gőz spinodális volt az 2.1/a ábrán, a tangenciális irányú (a felületi feszültséget okozó elem) nyomás minimuma lett a 2.4. ábrán. Ez a hasonlóság és az abból fakadó következtetés, azaz hogy a határfelületben megtalálhatók a van der Waals görbe metastabil és instabil részének megfelelő állapotok is, már van der Waalsnál is felvetődött (van der Waals 1894), később Bakker fejtette ki mélyebben (Bakker 1928), de sajnos hibásan (ld. **Kraska és tsai. 2009a**).





Maga az ötlet, hogy ezen a hasonlóságon keresztül esetleg a felületi feszültségből meg lehet becsülni a stabilitási határt, nem új (ld. pl. Fürth 1941), de mivel korábban nem tudták a határfelület belső részének struktúráját mérni vagy számolni, így a probléma sokáig megoldatlan maradt.

A mi megközelítésünkben (**Imre és tsai. 2008c**) a folyadék-gőz határfelület-beli nyomástenzort az alábbi módon írtuk fel:

$$\boldsymbol{P} = p_N \boldsymbol{I} + \begin{pmatrix} p_T & 0 & 0\\ 0 & p_T & 0\\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$
 2.6.

ahol *I* az egységtenzor,  $p_N$  a normál irányú nyomáskomponens (gőznyomás+hidrosztatikus nyomás; a határrétegben az utóbbi nulla),  $p_T$  pedig a tangenciális irányú nyomáskomponens gőznyomás feletti része. A továbbiakban ezt a két komponenst egyszerűen normál és tangenciális nyomásnak hívjuk. Feltételeztük, hogy az egyensúlyi, stabil folyadék-gőz határréteg-beli tangenciális nyomáskomponens "minimuma" (azaz legnegatívabb értéke) megegyezik az azonos hőmérséklethez tartozó spinodális nyomás 3/2-szeresével, ugyanis ha bármilyen kis  $\delta T$  értékkel megváltoztatjuk a hőmérsékletet, akkor a határfelületi fluidum át kell, hogy kerüljön folyadékból gőzfázisba, ezzel jelezve hogy egy stabilitási határon állt a rendszer. A 3/2-es faktornak az oka a következő: ha össze akarunk hasonlítani két izotróp vagy majdnem izotróp három dimenziós nyomástenzort, ahol a nemdiagonális elemek zérók és az elsőnél a  $p_{zz}$  elem is zéró, ezek (visszautalva a 2.3. egyenletre) csak akkor adnak egymással megegyező skalár nyomást, ha az elsőnél a  $p_{xx}(=p_{yy})$  elem a másiknál vett  $p_{xx}(=p_{yy}=p_{zz}=p)$  elem 3/2-szerese<sup>7</sup>. Így a *T* hőmérséklethez tartozó folyadék-gőz spinodális nyomás az alábbi módon számolható:

$$p_{LV} = p_N - c(p_N - p_{T,min})$$
 2.7/a

ahol  $p_{LV}$  a folyadék-gőz spinodális-görbe nyomásértéke,  $p_N$  a normál (itt z) irányú nyomáskomponens, ami a határfelületben a gőznyomással megegyező,  $p_{T,min}$  a tangenciális nyomáskomponens minimális (legnegatívabb) értéke, *c* pedig egy állandó, értéke 3/2.

Hasonlóképp lehet kiszámolni a gőz-folyadék spinodálist is

$$p_{VL} = p_N + c(-p_N + p_{T,max})$$
 2.7/b

ahol  $p_{T,max}$  a tangenciális maximumot jelzi.

A 2.7. egyenleteket először olyan modell-rendszerekre alkalmaztuk, amelyekben a határfelületi nyomáskomponensek szimulációkból pontosan számíthatók voltak és a rendszerhez tartozó, ismert állapotegyenletből a spinodális is pontosan számítható volt. Az így kapott egyezésekkel megmutattuk, hogy a módszer konzisztens. Ezek után alkalmaztuk a módszert olyan rendszerekre is, ahol a határfelületi nyomást ki lehetett számítani, de a spinodálishoz nem állt rendelkezésünkre pontos állapotegyenlet. Végezetül a módszer egy módosított változatát alkalmaztuk egy olyan rendszerre, ahol mért határfelületi és stabilitási adataink voltak. Ezeket az alkalmazásokat a fejezet további részeiben (2.5.-2.11.) mutatom be. Az eredmények mindenütt jók voltak (azaz az új módszerrel számított spinodális és az állapotegyenletből számított "egzakt" spinodális hibán belül megegyeztek), így a módszert ezek után alkalmasnak tartjuk a stabilitási határok és az ahhoz kapcsolódó mennyiségek

<sup>&</sup>lt;sup>7</sup> A témához kapcsolódó első cikkben (**Imre és tsai. 2008c**) egy helyen a szövegben c értéke rosszul szerepel (2/3), de a számításokban a helyes értéket használtuk.

kiszámítására. A fejezet legvégén bemutatok egy példát, amikor az. ú.n. explozivitást, azaz a stabilitási határ közeléig túlhevített víz robbanásszerű forrásakor felszabaduló energiamennyiséget számítjuk ki egy, a nukleáris biztonságtechnikában fontos esetben.

#### 2.5. Shan-Chen fluidum vizsgálata

A Shan-Chen (SC) fluidum egy, a rács-Boltzmann módszerben használt modellrendszer (Shan és Chen 1993). A rendszer állapotegyenlete (Qian és Chen 1997) jól ismert, azaz spinodálisa pontosan számítható. A rács-Boltzmann módszer (LBM, lattice Boltzmann method) egy mezoszkópikus szimulációs módszer, amikor egy "nagyobb" térrészben levő folyadék- vagy gőzmolekulák egy csoportként mozognak és a csoportok egymással kölcsönhatásban állnak (Sukop és Thorne 2006, Házi 2011). Ez a "nagyobb" térrész bizonyos problémákban skálázható (lemehetnek molekuláris méretekig, de szimulálhatnak vele méteres csöveket is), ezért lett a módszer népszerű az áramlástani problémák leírásában (*Házi és tsai. 2002*).

A Shan-Chen fluidum állapotegyenlete a következő:

$$p = \frac{c^2}{D} \left[ (1 - d_0) \rho + \frac{b}{2} g \psi^2 \right]$$
 2.8/a

$$\psi = \rho_0 [1 - e^{-\rho/\rho_0}]$$
 2.8/b

ahol  $\rho$ , p, c, D,  $d_0$  és b a sűrűség, nyomás, hangsebesség, rácsméret, "kompresszibilitási faktor" és a nódusszám, míg  $\rho_0$  egy illeszthető konstans. A g mennyiség egy eléggé furcsán definiált mennyiség, "hőmérséklet-szerű fluid kölcsönhatás csatolási változónak" nevezik. A tapasztalat szerint -1/T-vel arányos (Házi és tsai. 2002), így az állapotegyenlet kezelhetőbbé válik. Kritikus értéke -1/9, ezt használtuk a redukált mennyiségek kiszámításához. A tényleges spinodális számításokat megelőzően szisztematikusan megvizsgáltuk, hogy képes-e ez az állapotegyenlet és a kollegáim által végzett szimulációban alkalmazott, ú.n. D4Q24 módszer (ahol a fenti értékek közül D=4, b=24,  $d_0=1/3$  és  $\rho_0=1$ ) a folyadék-gőz fázisegyensúlyt és a határfelületet úgy leírni, ahogy ezt egy átlagtér elméleten alapuló módszertől elvárjuk. Azt nem állítjuk, hogy az SC állapotegyenlet bármely tényleges anyag tulajdonságait pontosan leírja, de azt elvárjuk, hogy formailag megfelelő eredményeket adjon. Két- és három dimenzióban a rendszer pontosan írta le az egyensúlyban levő fázisok sűrűségét, valamint a folyadék-gőz görbe kritikus ponthoz közeli klasszikus viselkedését; ezen kívül megfelelően írta le a felületi feszültség és a határfelület vastagság (korrelációs hosszal arányos) változását; a klasszikus exponenseket hibán belül képes volt reprodukálni (Imre és Házi 2002; Mayer és tsai. 2004a, Mayer és tsai. 2004b).

A Shan-Chen fluidum folyadék-gőz spinodálisának kiszámításhoz (**Imre és tsai. 2008c**) egy folyadékfilmet szimuláltunk egy 512\*2\*2-es rácson; a korábbi számítások szerint (*Mayer és tsai. 2004b*) csak a szimulációhoz használt térrész hossza befolyásolja a pontosságot. A szimuláció addig futott, amíg a sűrűségek és impulzusok állandóvá váltak. Egy tipikus sűrűség profil (g=-0.13303) látható az 2.5/a ábrán. Mivel a határfelület nem élesen válik el a tömbfázisoktól, ezért a vastagságát csak bizonyos közelítéssel lehet meghatározni. Mi ezeknél a számításoknál az ú.n. 10-90-es határfelületvastagság-definíciót használuk, azaz az a határfelület, ahol a sűrűség kisebb, mint  $\rho_{r}$ -0,9( $\rho_{l}$ - $\rho_{v}$ ), de nagyobb, mint  $\rho_{v}$ +0,1( $\rho_{l}$ - $\rho_{v}$ ) ( $\rho_{l}$  és  $\rho_{v}$  a stabil folyadék és gőzsűrűség). Ekkor a határfelület vastagsága 9 rácscellányi, ez az előző számítások alapján argonra átszámolva kb. 3,6 nm (*Mayer és tsai. 2004b*). A sűrűségprofil – ahogy pl. van der Waals fluidumoknál is – pontosan illeszthető tangens hiperbolikusz függvénnyel ((Fisk és Widom 1969, Buff és tsai. 1965). A határfelületben fellépő nyomás tangenciális irányú minimumának megtalálásához az adatokat (pl. az 2.5/b ábrán láthatókat) a következő empírikus egyenlettel illesztettük (ez az illesztés látható az ábrán):

$$\Delta p = B - Aexp\left(-exp\left(\frac{\rho-C}{D}\right) - \frac{\rho-C}{D} + 1\right)$$
 2.9.

ahol  $\Delta p$  a tangenciális és normális irányú nyomáskomponensek különbsége, A,B,C és D pedig illesztőparaméterek (**Imre és tsai. 2008c**).

A 2.5/b ábrán ábrázolt profilnál A=0,00973, B=0,00172, C=0,73751, D=0,38638. Ebben az esetben a pontok kis száma miatt nem volt érdemes ennél pontosabb közelítést alkalmazni. Megemlítendő, hogy ebben az esetben a gőzoldali maximum nem látható (túl kicsi), így a gőz-folyadék spinodális nem becsülhető.

Az 2.5/c ábrán a 2.7. egyenletből számolt folyadék-gőz spinodális értékeket (háromszögek) hasonlítjuk össze a 2.8/a,b állapotegyenletből számolt analitikus spinodálissal (folytonos vonal). A hibák nagyságát és az alacsony hőmérséklet felé való növekedését az határfelület vékonyodása okozza; a legalacsonyabb hőmérsékleteknek megfelelő határfelületek vastagsága már csak 3 cellányi, az így kapott 3\*2 pontból nehéz a tangenciális elem minimumát meghatározni.

Itt is látható volt, miért nem alkalmas ez a módszer a másik stabilitási határ, a gőzfolyadék spinodális kielégítő pontosságú meghatározására. Ahogy a 2.4. ábrán is látjuk, annak a spinodálisnak egy jóval kisebb maximum felelne meg, amely, ha egyáltalán jelen van, nem látható jól a zajtól; ez fokozottan igaz lesz a későbbi, molekuladinamikai szimulációknál. Mindemellett, ahol erre lehetőség van, megadom ezeket az értékeket is.

dc\_843\_14





2.5. ábra: (a) Egy Shan-Chen folyadékfilm sűrűségprofilja, valamint a két határfelületben számolt nyomáskülönbségek (b) és az ezekből számított folyadék-gőz spinodális (c, háromszögek), összehasonlítva az állapotegyenletből számolt spinodálissal (folytonos vonal). A c ábrán ugyancsak látható a gőznyomásgörbe (pontozott vonal); a rács mérete és "hőmérséklete" az "a" ábrán látható.

Összefoglalva, a Shan-Chen fluidum esetében rács Boltzmann szimulációval számított folyadék-gőz határfelületeknél a módszer konzisztens, az állapotegyenletből kapott folyadék-gőz spinodális hibán belül megegyezik az általunk számolt stabilitási határral.

#### 2.6. Lennard-Jones argon

Ebben a részben egy már valósabb rendszert, a Lennard-Jones argont vizsgáljuk (**Imre és tsai. 2008c**). Hasonlóképp az előző esethez, itt is a rendelkezésünkre állt egy egzakt állapotegyenlet, azaz a spinodálist pontosan ki tudtuk számolni és ehhez tudtuk hasonlítani a mi módszerünk által számított értékeket. A szimulációt egy hasáb alakú dobozban végezték, 64 K és 144 K közt hat különböző hőmérsékleten. Mivel a szimuláció maga nem az én munkám, ezért a részleteibe – akárcsak korábban az LBM esetében – itt sem merülnék el; ezeket az érdeklődő megtalálhatja az eredeti publikációban. Itt már csak a kész határfelületek adatait használtam, mint bemenő adatokat. Mivel ezek a számítások "zajosabbak" a rács-Boltzmann típusúaknál, itt gyakran kellett a meglevő pár pontot ismert alakú függvényekkel illeszteni, hogy megkapjuk a minket érdeklő mennyiségeket. A sűrűségprofilok jól leírhatók



2.6. ábra: A Lennard-Jones argonra kapott határfelület sűrűségprofilja (a), normál nyomáskomponensei (b) tangenciális nyomáskomponensei (c) és ez utóbbiak nagyítása (d) 96 K-en. A gőzoldali maximum olyan kicsi, hogy csak a nagyított skálán látszik.



2.7. ábra: (a) Lennard Jones argon folyadék-gőz spinodálisa (LV): folytonos vonal: analitikus érték; körök: 2.7. egyenletből számolt értékek; szaggatott vonal: gőznyomás görbe. (b) a gőz-folyadék spinodális (VL) környéke, kinagyítva.

voltak az egyszerű folyadékokra kidolgozott tangens hiperbolikusz alapú függvénnyel (Fisk és Widom 1969):

$$\rho(z) = 0.5(\rho_l + \rho_v) - 0.5(\rho_l - \rho_v) \tanh\left(\frac{2(z-l)}{d}\right)$$
 2.10.

ahol *l* a határréteg közepének helye, *d* a határréteg vastagsága, *z* a távolság, a két sűrűség ( $\rho_l$ ,  $\rho_v$ ) pedig a stabil folyadék- és gőzsűrűség.

A rendszerben a nyomás két részből adódik össze, egy kinetikus és egy konfigurációs részből (Kirkwood és Buff 1949, Irwing és Kirkwood 1950). Egy tipikus sűrűségprofil, valamint a normál és tangenciális nyomások láthatók a 2.6. ábrán. A maximális és minimális tangenciális értékek kiszámításához a szimulált értékeket illesztettük, ehhez – a Fuchs által javasolt (Fuchs 1888)<sup>8</sup> nyomásprofilt (részletesen ld. később a 2.10. részben) kombinálva a tangens hiperbolikus sűrűségfüggvénnyel – a következő egyenletet használtuk:

$$p_N - p_T = \frac{(a-b)(1+(\tanh{(Z)})^2 - 2(a+b)\tanh{(Z)})}{(\cosh{(Z)})^2}$$
 2.11.

ahol Z=2(z-l)/d, a és b pedig illesztő paraméterek.

A 2.7. ábrán a 2.7. egyenlettel számolt spinodális látható; a körök mérete nagyobb, mint a hibák, így azokat nem jelöltük külön. Látható, hogy a folyadék-gőz esetben az Kolafa-Nezbeda (KN) állapotegyenletből (Kolafa és Nezbeda 1996) számolt spinodális és az általunk számolt értékek jó egyezést mutatnak. Gőz-folyadék esetben – mint ahogy ezt vártuk is – az egyezés nem túl jó, legalábbis akkor, ha a tangenciális nyomásmaximum számolásakor a 2.11. egyenletet az egész határfelületre illesztjük. Ha csak a maximum körüli pontokat illesztjük, akkor pontosabb eredményt kapunk (ld. a 2.7/b ábrán az álló négyzeteket).

Összefoglalva, a Lennard-Jones argon esetében molekuladinamikai szimulációval számított folyadék-gőz határfelület esetén a módszer konzisztens, az állapotegyenletből kapott folyadék-gőz spinodális hibán belül ez esetben is megegyezik az általunk javasolt módszerrel számolt stabilitási határral. A gőz-folyadék (VL) spinodális is számítható, de ebben az esetben a határfelület-beli nyomást nem tudtuk egységesen, egy függvénnyel illeszteni.

#### 2.7 A felületi feszültség és a benne rejtőző spinodális

Mivel a felületi feszültség a tangenciális irányú nyomáselem látható-érezhető megnyilvánulása (Alejandre és tsai. 1995, Kiss és tsai. 2012), ezért erre a mennyiségre külön figyelmet fordítottunk. A felületi feszültség ebből az elemből az alábbi egyenlet szerint

<sup>&</sup>lt;sup>8</sup> Fuchs Károly a XIX. század végén és a XX. század elején Sopronban, Budapesten, majd Pozsonyban oktatott-kutatott; van der Waals a kapillaritás-kutatás úttörőjének tartotta.

számítható (Bakker 1928, Felderhof 1970, Lyklema és tsai. 2000, Rowlinson és Widom 2003):

$$\gamma = \int_{-\infty}^{+\infty} (p_N - p_T) dz$$
 2.12

Természetesen a valóságban nem kell a végtelenig elmennünk az integrálásnál; a nyomáskomponensek nullától való eltérése a kellőképp nagyra vett határfelület-vastagságon (-d/2; +d/2) kívül már elhanyagolható, így az integrál az alábbi formát veszi fel:

$$\gamma = \int_{-d/2}^{+d/2} (p_N(z) - p_T(z)) dz \qquad 2.13.$$

Mint a korábbi ábrákon is látszott, a gőzoldali pozitív rész elhanyagolható a folyadékoldali negatívhoz képest, tehát viszonylag pontos az a közelítés, amikor feltesszük, hogy a felületi feszültség a határfelületben levő negatív tangenciális nyomás eredménye és elvileg megbecsülhető belőle a tangenciális minimum értéke. Sajnos a  $p_T(z)$  függvényalakjának pontos ismerete nélkül a felületi feszültségből  $p_{T,max}$  nem kapható meg egzaktul, de valamilyen közelítést alkalmazva adhatunk rá becslést, így mérhető értékekből (felületi feszültség és a jóval nehezebben mérhető határfelületi rétegvastagság) becslést adhatunk a folyadék-gőz (LV) spinodális értékekre. A  $p_T(z)$  függvény pontos ismerete híján inkább egy alsó és felső becslést adtunk, ehhez, ehhez négyzet alakú, illetve háromszög alakú  $p_T(z)$  profilt használunk. Ennél pontosabb értékek becsléséhez egy hangolható paraméter vezetünk be (**Imre és tsai. 2008c**). A spinodális nyomást az alábbi egyenletből számolhatjuk:

$$p_{LV} = p_v - sc\frac{\gamma}{d}$$
 2.14.

ahol *c* a korábban is használt 3/2-es faktor,  $p_v$  a mért gőznyomás,  $\gamma$  és *d* a mért felületi feszültség és határréteg-vastagság, *s* pedig egy illeszthető, a nyomásgörbe alakjával kapcsolatos formafaktor; az első három (mért) mennyiség hőmérséklet- és anyagfüggő, a hangolható paramétert a számításainkban hőmérsékletfüggetlen anyagi jellemzőként kezeltük, értéke általában 1 és 2 közötti. Természetesen a *c* és *s* konstansok összevonhatók, itt csak azért szerepeltek külön, hogy a 2.7. egyenlettel való analógia jobban látszódjon.

Az egyszerűbb rendszereknél eleinte csak a 2.12. egyenlet által leírtak konzisztenciáját vizsgáltuk, azaz a *d* és  $\gamma$  értéket is a szimulált folyadékfilm adataiból számítottuk. A későbbi rendszereknél már mért értékeket is használtunk a becslésekhez. A Shan-Chen fluid és a Lennard-Jones argon esetében kiszámoltuk a felületi feszültséget és a határréteg 10-90-es vastagságát, majd kiszámoltuk a *p*-*T* térbeli spinodális görbét. A 2.5/c és 2.7/a ábrákon levő LV spinodálisokkal összehasonlítva kiszámolhattuk a rendszerekhez tartozó *s* formafaktort. A 2.8. ábrán ezek a formafaktorok láthatók; mint látjuk valójában kissé hőmérséklet-függők, de a függés általában nem túl erős. Látható, hogy a Shan-Chen fluid esetében a 2.14. és a 2.7/a

egyenlet által számított spinodális s $\approx$ 1,5 értékre jó közelítéssel egyező eredményt ad; a Lennard-Jones argon esetén ugyanez történik s $\approx$ 1 esetben. Ezek alapján kijelenthetjük, hogy a 2.14. egyenletet használó módszer modellrendszerekre jól használható, konzisztens eredményeket ad (**Imre és tsai. 2008c**).



2.8. ábra: Az s formafaktor értéke Shan-Chen fluidum (LBM) és Lennard-Jones argon (MD) esetében. A háromszög és négyszög alakú nyomásprofilokhoz tartozó s értékeket szaggatott vonal jelöli.

#### 2.8. Széndioxid és n-nonán

A széndioxid és *n*-nonán esetében a molekuladinamikai számításban használt potenciálokhoz nem állt rendelkezésünkre azzal egyenértékű, analitikus állapotegyenlet, így ezekben az esetekben a határfelületből számolt spinodálisokat más állapotegyenletekkel hasonlítottuk össze. Ekkor – a korábbi pozitív eredmények miatt – már bíztunk a módszerünkkel kapott spinodálisban és arra használtuk, hogy a segítségével olyan állapotegyenleteket találjunk, amik jók lehetnek a metastabil állapotok leírására (**Kraska és tsai. 2009a, Braun és tsai. 2013**).

A molekuladinamikai szimulációhoz használt potenciál széndioxid esetén az ú.n. merev EPM2 potenciál, *n*-nonán esetén a kilenc-helyes TraPPE potenciál volt; a szimulációk részletei a publikációkban találhatók (**Kraska és tsai. 2009a, Braun és tsai. 2013**). Széndioxidnál a szimulált rendszerek 1000, illetve 2197 molekulát tartalmaztak, méretük 3,91nm\*3,91 nm\*11,7nm, illetve 6,04nm\*6,04nm\*18,12nm volt. *n*-Nonán esetében a rendszer 8000 molekulából állt. A szimuláció mindkét esetben addig folyt, amíg stabil film nem keletkezett. A szimulációs eredményekből kapott gőznyomásokat összehasonlítottuk a kísérleti; illetve a referenciaegyenletekből kapott adatokkal, ellenőrizendő hogy a kapott gőzés folyadékfázisok valószerűek-e. Mindkét anyagnál az egyezés megfelelő volt, így továbbléphettünk a vizsgálattal.

A kapott sűrűségprofilok elemzésénél észrevettük, hogy a korábban használt tangens hiperbolikusz profil (2.10. egyenlet) nem mindig adott pontos eredményt, így egy másik

közelítést is kipróbáltunk, amelyben a tangens hiperbolikusz helyett a hibafüggvény jutott szerephez. Ez az ú.n. kapillárishullámokon alapuló közelítés (Buff és tsai. 1965, Wu és Webb 1973, Weeks 1977), amely az alábbi alakú:

$$\rho(z) = 0.5(\rho_l + \rho_v) - 0.5(\rho_l - \rho_v) \operatorname{erf}\left(\frac{\sqrt{\pi}(z-l)}{d}\right)$$
 2.15.

Ezt az alakot kombinálva a Fuchs által javasolt nyomásprofillal (Fuchs 1888), a nyomáskülönbségre az alábbi függvényalakot kapjuk:

$$p_N - p_T = -q \left( \left( \frac{2\pi \Delta \rho (z-l) \exp{(-y^2)}}{2d^3} \right) (\rho_l + \rho_v - \Delta \rho \operatorname{erf}(y)) - \frac{m \Delta \rho^2}{d^2} (\exp{(-y^2)})^2 \right) \quad 2.16.$$

ahol  $\Delta \rho = \rho_l - \rho_v$  és  $y = \pi^{1/2} (z-l)/d$ . A *q* paraméter a Fuchs-modell egy illesztőparamétere (erről még később lesz szó). Bevezettünk egy további *m* paramétert is, ezzel az illesztést pontosabbá tudjuk tenni, ennek az eredeti modellben az értéke *m*=1.

A vizsgálatainkban mindkét sűrűség-profil alakot (2.10. és 2.15. egyenletek) használtuk. A szén-dioxid esetében tanh-közelítést használva az egyenletből adódó *d* vastagság 12-88-as határfelületnek felelt meg (ahol a határfelületet az aktuális sűrűség tömbfázisbeli sűrűséghez viszonyított arányával definiáltuk, részletesebben ld. a 2.5. részben). A kísérletek általában 10-90-es határfelületekkel dolgoznak, ezek kb. 10%-kal vastagabbak a 12-88-asnál. Az erf-közelítésben *d* a 10,5-89,5 határfelületnek felelt meg, ez közelebb állt az általánosan használt definícióhoz. A nonán esetében nem voltak ilyen jelentős különbségek, bármely tárgyalás ugyanolyan pontos volt, így az egyszerűbbet, a tanh-alakú profilhoz tartozót használtuk.

Széndioxidnál a szimulációk 220 K és 280 K között történtek; ez a széndioxid folyadék-régiójának kétharmada (a hármaspont 216,6 K-en, a kritikus pont 304,2 K-en található). A 2.9. ábrán a sűrűségprofilok láthatók (220 K, 2197 molekula), mindkét modellel illesztve. A legnagyobb görbületű részeknél eltérés látható a tanh- és erf-modellek között; kinagyítva láthatjuk, hogy a folyadék-oldalon a tanh-, míg a gőz-oldalon az erf-modell a pontosabb. Mindamellett az tény, hogy a kísérletekben leggyakrabban használt határfelület-vastagság definícióhoz leginkább közelítő értékeket a hibafüggvény-alapú leírás adja, így ebben az esetben ezt használjuk.

Nonán esetében (**Braun és tsai. 2013**) hat hőmérsékleten történtek a szimulációk, 395K és 474 K között; itt a hármaspont 219,6 K, a kritikus pont 595 K hőmérsékleten található, azaz a vizsgált hőmérséklettartomány szűkebb volt, mint az előző esetben, de lefedte a kísérletekben és az iparban fontos tartomány nagy részét. A 2.10. ábrán a különböző hőmérsékleteken kapott sűrűségprofilok láthatók.

dc\_843\_14





2.9. ábra: A széndioxid folyadék-gőz határfelületének sűrűségprofilja (szürke) 1000 molekulát tartalmazó MD szimulációból, 220 K hőmérsékleten, tanh- (szaggatott) és erf-(folytonos) alapú profillal illesztve. (a) Teljes határfelület. (b) Folyadék felöli oldal nagyítása. (c) Gőz felöli oldal nagyítása.

2.10. ábra: Az n-nonán folyadék-gőz határfelületének sűrűségprofilja, különböző hőmérsékleteken.

A 2.11/a ábrán a széndioxid folyadék-gőz határfelületén számolt normál és tangenciális nyomáskomponensek különbsége látható 220 K-en, hibafüggvény alapú profillal illesztve (2.16. egyenlet). A tangenciális minimumnak megfelelő érték (itt maximumként ábrázolva,  $p_N$ - $p_T$  formában) könnyen és pontosan meghatározható. A 2.11/b ábrán a gőz-oldali kis maximum környéke látható; láthatjuk, hogy az m=1 esetben (alsó illesztőgörbe) a maximum értékét (ami a  $p_N$ - $p_T$  értékeket ábrázolva minimumként látszik) túlbecsüljük. Rögzített érték helyett m-et illesztőparaméterként használnunk, pontosabb értéket kaphatunk (felső illesztőgörbe). A 2.11/c ábrán az így meghatározott folyadék-gőz és gőz-folyadék

spinodálisok láthatók, összehasonlítva a Peng-Robinson (Peng és Robinson 1976) és a Leonhard-Kraska (Leonhard és Kraska 1999) állapotegyenletekből számolt spinodálisokkal; a háromszögek a 2197, a körök az 1000 molekulás szimuláció eredményei. Ugyancsak feltüntettük az ábrán ("+" jelek) a 2.14. egyenlet segítségével a szimulációból számolt felületi feszültségből és határréteg vastagságból, s=1 esetben kapott LV spinodálisra vonatkozó becslést. Látjuk, hogy ezek az értékek a tangenciális minimumból kapottnál kicsit magasabbak, de az eltérés jóval kisebb, mint pl. a Leonhard-Kraska állapotegyenlet által kapott értékek eltérése, tehát ebben az esetben is konzisztensek az eredmények.





2.11. ábra: széndioxid A folyadék-gőz határfelületének nyomásprofilja (a), a gőz-oldali rész nagyítása (b) és az extrémumokból számított spinodálisok, össze-hasonlítva a Peng-Robinson és Leonhard-Kraska állapotegyenlettel megjósoltakkal. A (c) ábrán a + jelek a szimuláció alapján számolt felületi feszültségből és határréteg vastagságból számolt LV spinodálist jelölik, a kör az egyetlen kísérleti adatból *számoltat, mindkét esetben* s=1.

Kísérleti adat a felületi feszültségre számos akad, de a határréteg vastagságra csak egyet találtunk. Schmidt és Moldover (1993) ellipszometriás módszerrel mérte a korrelációs hosszat (a határréteg-vastagság felét), de csupán egy, a kritikushoz közeli hőmérsékleten (291,15 K). A mérésük alapján d=1,37 nm; s=1 értéket használva az ehhez a hőmérséklethez tartozó spinodális nyomás 4,97 MPa. Ezt a pontot a 2.11/c ábrán külön jelöltük, jól illeszkedik a szimulációból kapott adatokhoz.

A 2.12/a. ábrán a nonán tangenciális nyomásprofilja látható hat különböző hőmérsékleten. A 2.12/b ábrán a tangenciális extrémumokból a 2.7/a és b egyenletekkel

számolt spinodálisok láthatók, összehasonlítva a Peng-Robinson állapotegyenletből számolttal és az igencsak népszerű, alkánoknál gyakran használt ú.n. PC-SAFT állapotegyenlet (Gross és Sadowski 2001) segítségével számoltakkal. A szimulációból kapott és a PC-SAFT állapotegyenletből számolt gőznyomásgörbe ugyancsak látható az ábrán; ezek jó egyezést mutatnak, jelezve a PC-SAFT állapotegyenlet jóságát stabil állapotokra. Mivel az alkánokat gyakran tárolják nagy nyomáson és magas hőmérsékleten, ezért többen is vizsgálták a túlhevítési határt, ami – mint már említettük – jó méréseknél megközelítheti, bár soha el nem érheti az LV spinodálist. A 2.12/c ábrán az irodalomból összegyűjtött, különféle n-alkánokra (pentántól hexadekánig) mért túlhevítési adatok láthatók (az igen nagyszámú irodalmi forrást lásd: Braun és tsai. 2013). Alkánoknál gyakori, hogy a kritikus nyomással és hőmérséklettel összenormálják az adatokat (azaz redukált állapotegyenletet használnak), mi is ezt tettük; látható hogy a pontok közelítőleg egy görbére esnek. Nonánra nincs adat, a hozzá legközelebbi oktánt jeleztük az ábrán. Az ábrán szerepel a Redlich-Kwong állapotegyenlettel és egy módosított van der Waals állapotegyenlettel számolt LV spinodális is; ez utóbbi szintén azért, mert ez (Quiñones-Cisneros-van der Waals, ld. Quiñones-Cisneros és tsai. 2009) is egy olyan állapotegyenlet, amely a stabil fázisokat jól írja le, de a metastabilaknál nem használható, ugyanis az általuk adott spinodális nagyon eltér az általunk számítottól.

A 2.11. és 2.12. ábrákon jól látható, hogy nonán és széndioxid esetén az LV spinodálisok (és hasonlóan, bár kisebb mértékben a VL spinodálisok) a Redlich-Kwong és a vele közeli rokonságban levő Peng-Robinson állapotegyenletek által számítottakhoz hasonlatosak. Ezek az állapot-egyenletek közismerten jók az atmoszférikus nyomáson vett túlhevítési határ becslésére (azaz a 1 baron vett homogén nukleációs hőmérséklet becslésére, ami *p-T* térben a spinodális felett, de tőle nem túl távol van (Abbasi és Abbasi 2007) Az eredményeink alapján ezt a képességüket széles nyomástartományban megőrzik, így alkánok és széndioxid esetén (nagyon nagy negatív nyomások kivételével) ezek az egyenletek alkalmasnak tűnnek az LV spinodális becslésére és a hozzá kapcsolódó mennyiségek (kompresszibilitás, fajhő, stb.) számítására.

A 2.7/a. egyenleten alapuló LV-spinodális számítási módszer kvázi-független ellenőrzéseként megvizsgáltuk mindkét anyagnál, hogy a kapott határfelület-vastagságok, illetve a tangenciális profilok integrálásából kapott felületi feszültségek megegyeznek-e a kísérletileg kapott értékekkel, illetve az elméletekből várt viselkedéssel. Ezekkel az összeghasonlításokkal azt kívántuk vizsgálni, hogy a kapott határfelületek valószerűek-e. A 2.13. ábrán a nonán általunk számolt felületi feszültség értékei láthatók, mért értékekkel összehasonlítva (Jasper és Kring 1955); ezek jó egyezést mutatnak. Úgy véljük hogy a felületi

33





2.12. ábra: (a) A nonán folyadék-gőz határfelületének tangenciális nyomásprofilja különböző hőmérsékleteken. (b) a tangenciális nyomáskomponensek alapján számított spinodálisok (MD) és az ezek alapján, a felületi feszültséggel számolt spinodális (y), néhány állapotegyenlet spinodálisával összehasonlítva. (c) Alkánok kísérletileg mért túlhevítési határai, a kritikus mennyiségekkel összeskálázva és két különböző állapotegyenlettel (Redlich-Kwong és Quiñones-Cisneros-van der Waals) számított spinodálissal összehasonlítva.

2.13. ábra: Az általunk számított (MD) felületi feszültségek összehasonlítása az irodalomban talált mérési adatokkal (Jasper és Kring 1955).

feszültség (ami a tangenciális elemek integrálja) pontos leírása azt jelzi, hogy magukat a tangenciális elemeket is jól számítottuk, így a kapott spinodálisok is jók lehetnek.

#### 2.9. Víz, víz, tiszta víz...

Bár metodikailag nem különbözik az előzőektől, a vízzel kapcsolatos számításokat mégis külön tárgyalnám (**Imre és tsai. 2013**). Ennek egyik oka az, hogy a szakirodalomban a legtöbb stabilitási határokra vagy metastabil állapotokra vonatkozó kísérleti eredmény és elméleti számítás erre az anyagra vonatkozik, a másik pedig az, hogy ezzel az anyaggal

jutottunk el a legmesszebb az eredményeink gyakorlati felhasználásában (ld. később az explozivitásról szóló részben).

Erre az anyagra áll rendelkezésünkre talán a legpontosabb állapotegyenlet is, a rengeteg korábbi eredményre épülő, végső formában Wagner és Pruß által kidolgozott, több paraméteres IAPWS állapotegyenlet (Wagner és Pruß 2002). Ez az állapotegyenlet majdhogynem olyan pontosan tudja leírni a fluid víz leggyakrabban vizsgált tulajdonságait, mint amilyen pontosságra a mérések képesek – de csupán a stabil és szuperkritikus régiókban. Ez igazából nem is meglepő, hisz Wagner és Pruß csak nagyon kevés metastabil állapotban mért eredményt használt fel a paraméterek becsléseihez és ki is emelték az eredeti publikációban, hogy ez az állapotegyenlet nem alkalmas metastabil állapotok számítására. A probléma csupán annyi, hogy jobb híján mégis használják ilyen esetekre is. Ez addig nem jelentett problémát, amíg csak kismértékű metastabilitást tudtak elérni. Azonban az utóbbi években-évtizedekben kifejlődött egy, főleg geofizikusok által használt módszer, amellyel képesek pár mikronos, Berthelot-csőként (ld. a függelékben) használt folyadékzárványokban olyan mértékű negatív nyomást létrehozni, amely akár már a stabilitási határ közelébe is eljuttathatja a benne levő folyadékot (Roedder 1967, Green és tsai. 1990, Shmulovich és tsai. 2009, El Mekki és tsai. 2013). Sajnos a publikált eredményeknél a nyomást mindenhol az IAPWS állapotegyenlettel számolták, eltekintve attól, hogy ezt már ilyen mértékű metastabilitásoknál nem ajánlott alkalmazni, ezért az így elért "negatív nyomásrekordok" nem tekinthetők megbízhatónak. Tényleges eltérés (kb. egy hármas faktor) is megfigyelhető a más módszerrel (ultrahang, ld. Caupin 2009, Davitt és tsai. 2010, El Mekki és tsai. 2013) elérhető legmélyebb negatív nyomás és az így elért legmélyebb negatív nyomás között. Ezért azt a feladatot tűztük ki, hogy az általunk kidolgozott módszerrel ellenőrizzük, hogy a stabil tartományban jó állapotegyenletek közül vannak-e olyanok, amelyek a stabilitási határt pontosan tudják megadni, legalábbis egy bizonyos értékig. Mint azt a 2.1. ábrán is mutattuk, az IAPWS állapotegyenlet matematikailag nem megfelelő a stabilitási határok pontos leírására, mivel a valódi spinodálisokat megadó csúcsokat jelentősen eltorzítja két másik, mesterséges csúcs. Mivel ezek a mesterséges csúcsok alacsony hőmérsékleteken egyre szignifikánsabbak, ezért feltételeztük, hogy alacsony hőmérsékleteken (sajnos már a szobahőmérséklet is ilyen), ahol az LV spinodális nagyon mély negatív értékekig menne le, az IAPWS állapotegyenlet már nem használható. Kiindulásként elfogadjuk Caupin eredményeit (Davitt és tsai. 2010), amelyben -26 MPa-ig kimérte, hogy a kompresszibilitást és a hangsebességet az IAPWS állapotegyenlettel pontosan lehet számolni. Az előzetes
eredmények bíztatóak voltak, a becsült spinodálisok nagyjából abban a tartományban voltak, ahova vártuk őket (**Imre és tsai. 2008c,** *Imre és tsai. 2010b*).

Mint a fejezet elején a 2.2. és 2.3. ábrákon már láthattuk, a víz számított spinodálisai – különösen az LV spinodális – nagyon széles határok között szórnak; azonos hőmérsékleten (pl. 500 K-on) a spinodális nyomás -13,6 MPa (van der Waals állapotegyenlet) és -170 MPa (Deiters állapotegyenlet) között mozog, egy egész nagyságrendet lefedve. Még az sem segít sokat, ha kizárjuk azokat az állapotegyenleteket, amelyek már a stabil tartományban is pontatlanok (mint a van der Waals). A Deiters állapotegyenlet még ekkor is bent marad, míg a másik végletet ekkor a -60 MPa körüli értékeket jósló GERG vagy IAPWS állapotegyenletek adják; a bizonytalanság még így is több mint 100 MPa.



2.14. ábra: A víz folyadék-gőz határfelületében szimulált tangenciális nyomáskomponens, 460 K hőmérsékleten.

A spinodális-becsléshez itt is egy molekuladinamikai szimuláció eredményeit használtuk fel. A szimuláció a nemrégiben kifejlesztett és a stabil fluid állapotok tulajdonságait jól leíró Baranyai-Kiss (BK) potenciált felhasználásával történt (Baranyai és Kiss 2011, Kiss és tsai. 2012, Kiss és Baranyai 2012). A szimulációk 440 K és 570 K között történtek, egy 28\*28\*120 Angströmös, 1000 vízmolekulát tartalmazó dobozban. A 2.14. ábrán az eredményül kapott folyadék-gőz határfelület-beli tangenciális nyomáskomponens látható. Bár mindkét oldali extrémum jól látható, a továbbiakban a gőzoldallal nem foglalkoztunk, mivel ebben az esetben csak az LV spinodálist akartuk kiszámítani. A 2.7/a egyenlet segítségével, c=3/2 érték mellett kiszámoltuk a megfelelő hőmérsékletekhez tartozó spinodális nyomásértékeket; az eredmények a 2.15. ábrán láthatók, a számított nyomás hibái 0,1 és 0,8 MPa között változnak; előbbi az alacsony, utóbbi a magas hőmérsékletekre jellemző. Mivel a szimuláció kissé alábecsli a kritikus értékeket, azért abszolút mennyiségek helyett redukáltakat használtunk, majd később visszaskáláztuk ezeket.

dc\_843\_14



2.15. ábra: A víz gőznyomásgörbéje és LV spinodálisa különféle állapotegyenletekből és a szimulációból számolva. A szimulációs eredményeket üres négyzetek, a rájuk illesztett LV spinodálist szaggatott vonal jelzi.

A 2.15. ábrán jól látható, hogy a GERG, IAPWS és Xiang-Deiters állapotegyenletek által megadott LV spinodálisok kb. -2,5 redukált nyomásig együtt futnak a szimulációból számolt spinodálissal, amely az alábbi egyenlettel adható meg:

$$p_{r-sp}(LV) = -24,0(\pm 2,2)T_r^2 + 60,9(\pm 3,7)T_r - 35,9(\pm 1,6) \qquad 2.17.$$

ahol  $p_{r-sp}(LV)$  a  $T_r$  redukált hőmérséklethez tartozó LV spinodális nyomásérték. A egyenlet a 0,68-1 redukált hőmérsékletintervallumban érvényes, R<sup>2</sup>=0,9985. A -2,5 redukált nyomás kb. -55 MPa-nak felel meg, tehát Caupinnak azt a megállapítását (Davitt és tsai. 2010), hogy az IAPWS állapotegyenlet viszonylag pontosan (±10%) megadja az LV spinodális nyomásértékeit -26 MPa-ig, kiterjesztettük kb. -55 MPa-ig.

Összefoglalva kijelenthetjük, hogy a kritikus ponttól -55 MPa negatív nyomásig a Xiang-Deiter, a GERG és az IAWS állapotegyenletekből számított LV spinodális kis hibával megegyezik a Baranyai-Kiss pottenciállal szimulált határfelület tangenciális elemeiből számított spinodális értékekkel. Mivel így három független állapotegyenlet és egy tőlük teljesen független módszer ugyanazt az LV spinodálist adta, ezért kijelenthetjük, hogy a víz folyadék-gőz stabilitási határa (más néven túlhevítési határa) -55 MPa-ig leírható a 2.17. egyenlettel, a metastabil állapotbeli tulajdonságai pedig valószínűleg jól számolhatók az említett három állapotegyenlettel. A későbbiekben ezek alapján megbecsüljük a hirtelen nyomásesés vagy felhevítés utáni robbanás-szerű forráskor felszabaduló energiát, az. ú.n. explozivitást (Thiéry és Mercury 2009, Lamome és Meignen 2008); ezek az eredmények a 2.12. fejezetben találhatók.

#### 2.10. Nyomásprofil nélküli spinodális-számítás

A fenti számításoknál a pontatlanság egyik forrása a viszonylag nagy hibával számítható nyomásprofil volt. Ennek a nagy hibának két forrása van, egyik a zaj (amelyet

hosszabb szimulációval lehet csökkenteni), a másik viszont az az egyszerű tény, hogy minél alacsonyabb hőmérsékleten vagyunk, annál keskenyebb lesz a határfelület és a profilhoz szükséges folytonos közelítés 2-3 molekulányi (vagy atomnyi) vastagság esetén már nehezen alkalmazható. Ezért megvizsgáltuk, hogy meddig lehet eljutni a spinodális-számításban a nyomásprofil ismerete nélkül (**Imre és Kraska 2009**).

Ehhez kiindulásnak a már említett Fuchs-transzformációt használtuk (Fuchs 1888):

$$p_N - p_T = -q(\rho(z)''\rho(z) - (\rho(z)')^2)$$
 2.18.

ahol a q egy – már a 2.16. egyenletben is használt – anyagfüggő paraméter  $\rho'$  és  $\rho''$  pedig a sűrűség z térkoordináta szerinti első és második deriváltja . Ezt az egyenletet több, korábban vizsgált rendszerre is alkalmaztuk (Shan-Chen fluid, LJ-argon, széndioxid); alkalmazva a hibafüggvényes (erf) és a tangens hiperbolikus (tanh) sűrűségprofil-közelítést is. A célunk az, hogy a számításokhoz ne kelljen a nehezen számolható nyomáskülönbség-profil, hanem elég legyen a sűrűségprofil ismerete.



2.16. ábra: (a) A normális és tangenciális nyomáskomponensek különbsége széndioxid folyadék-gőz határfelületében, 220 K hőmérsékleten. A körök a molekuladinamikai szimuláció eredményei, a folytonos vonal korrelációs függvény, a szaggatott vonal a Fuchs-egyenletből adódó, tangens hiperbolikusz függvényre vonatkozó számítás eredménye, q=6,4646 értékre. (b) A maximum és minimum helye a két illesztőfüggvénnyel. A szaggatott vonal a tökéletes egyezést jelzi.

A 2.16./a ábrán a már korábban is mutatott szén-dioxid nyomásprofilt próbáljuk visszaadni a Fuchs-egyenlet segítségével. Míg korábban a Fuchs-egyenletből levezetett nyomáskülönbség-függvényt csak illesztőfüggvényként használtuk, most más a célunk. A számolás elején csakis a sűrűségprofilt tekintjük ismertnek, mégpedig tangens hiperolikusz vagy hibafüggvény alakúnak (2.10. és 2.15. egyenletek). Ezekből a profilokból a 2.18. egyenlet segítségével kiszámítjuk a nyomásprofilt ( $p_T$ - $p_N$ ), majd összehasonlítjuk a szimulációból kapott tényleges nyomásprofillal, így ellenőrizzük hogy ez a közelítés mennyire jó. A szimbólumok a szimuláció eredményeit jelzik, a folytonos vonal egy ezekre

illesztett korrelációs függvény (2.16. egyenlet), a szaggatott vonal által reprezentált eredményeket pedig a 2.18. egyenletet egy tangens hiperbolikus sűrűségprofilra vett alkalmazásával kaptuk, q=6,4646 értékre (ezzel a maximumok magasságát ugyanakkorára állítjuk be). A 2.16/b ábrán a tangenciális extrémumok helyei láthatók, az adatok korrelációs függvénnyel való illesztésével (z(fit)), illetve a Fuchs-egyenlettel becsülve (z(Fuchs)). A szaggatott vonal a teljes azonosságot jelöli; láthatjuk, hogy az ettől való eltérés bár szisztematikus, de nem túl nagy.



2.17. ábra: Lennard-Jones argon egyensúlyi görbéje (binodálisok – folytonos vonal) és a spinodálisok (szaggatott vonal) összehasonlítva a számított eredményeinkkel (szimbólumok); az alacsony sűrűségű oldalon levő a VL, a nagyobb sűrűségen levő az LV spinodális. Az (a) esetben a Fuchs-egyenletet tangens hiperbolikusz (tanh), a (b) esetben hibafüggvény (erf) alakú sűrűségprofilra alkalmaztuk.

A spinodálisok egy másik vetülete, a sűrűség-hőmérséklet térbeli már ennyiből kiszámítható, ugyanis ehhez nincs szükség a tényleges q értékre. A 2.17. ábrán az LV és VL spinodálisok láthatók Lennard-Jones argon esetében. A vonalak az állapotegyenletből számolt értékeket jelzik, a szimbólumok az MD szimuláció, illetve a Fuchs-közelítés eredményeit. A p-T térbeli gőznyomás-görbe itt két részre esik szét, ez a két binodális; ezek és a két spinodális a kritikus pontban találkoznának, de a legtöbb számítás nem működik a kritikus pont közvetlen közelében, ezért van az ábrákon szakadás. Az (a) ábrán a tangens hiperbolikusz sűrűségprofilból, a (b) ábrán a hibafüggvény (erf) sűrűségprofilból számolt Fuchs-közelítés eredményei vannak. A tangens hiperbolikusz eset a VL, míg a hibafüggvény eset az LV spinodálisra ad jobb közelítést.

Amennyiben a q paramétert illesztjük, képesek leszünk a p-T térbeli spinodálisok leírására is. Lennard-Jones argon esetében a spinodálisokhoz szükséges  $p_T$ - $p_N$  értékek a 2.18. ábrán láthatók, ahol összehasonlítottuk őket az adott hőmérséklethez tartozó, molekula-

dinamikai szimulációból nyert különbséggel, q=3 értéket használva. Az egyezés a legalacsonyabb hőmérsékletet kivéve jó, igy a modell jól le tudja írni a stabilitási határokat p-Ttérben is, de csak a q illesztőparaméter ismeretében.



2.18. ábra: A tangenciális és a normális nyomáskomponensek különbsége Lennard-Jones argon folyadék-gőz határfelületében, tangens hiperbolikusz sűrűségprofilt feltételezve. A körök a molekuladinamikai számítások illesztéséből, a + jelek a sűrűség-profilok Fuchs-egyenlettel való kombinációjából adódnak; ez utóbbinál szükség van egy q illesztőparaméterre, amelynek értéke itt kb. 3.

Mivel egyszerű rendszereknél a sűrűségprofilok jó közelítéssel kiszámíthatók a két, egyensúlyi sűrűség-adatból (egyensúlyi folyadék- és gőzsűrűség), ezért formálisan a spinodális kiszámolható ezen két értékből is, de ehhez a q mellé egy másik ( $q_2$ ) illesztőparamétert is be kell vezetni, így ez a módszer a jelenlegi tudásunk szerint nem képes arra, hogy kizárólag a mérhető egyensúlyi sűrűségekből kiszámolhassuk vele a stabilitási határokat. Ha mérhető adatokból akarunk ilyen becslést tenni, más úton kell haladni; erre mutatunk egy példát a következő részben.

#### 2.11. Hélium-4 LV spinodális becslése kísérletileg mérhető adatokból

A hélium az egyetlen anyag, amelyiknél "majdnem" mérhető a folyadék-gőz (LV) spinodális. Ennek az az oka, hogy mire a hélium folyadék lesz, minden más gáz alakú szennyező kifagy belőle, azaz nem lesznek benne mikrobuborékok, amelyek kavitációt okozhatnak. Továbbra is fennáll a homogén nukleáció veszélye, ezt kellően gyors nyomásvagy hőmérsékletváltoztatással lehet minimalizálni. Bonyolítja a helyzetet, hogy fellép néhány jelenség, ami csak kvantumfolyadékokra jellemző és szintén okozhatnak buboréknukleációt, erről bővebben *Imre és tsai. 2002* negyedik fejezetében olvashatnak. Mindezek mellett a hélium-4 sikeres jelöltnek látszott arra, hogy a mérhető határfelületi adatokból (felületi feszültség és határfelület-vastagság) meghatározható LV-spinodálist összehasonlíthassuk a felső határát képező homogén nukleációs határral (**Imre és Kraska 2008**).



2.19 ábra: (a) A hélium-4 mért felületi feszültség adatai, szigma-görbével illesztve. (b) a hélium-4 mért 10-90-es határfelület-vastagság adatai; az alsó és felső vonal a mért értékek alsó és felső határának lineáris közelítése. (c) a hélium-4 folyadék-gőz spinodálisa irodalmi adatok alapján, összehasonlítva a mi számításaink eredményeivel, s=1 esetre. (d) Ugyanaz, s=1,5 esetre.

A hélium-3-ról nem állt rendelkezésünkre elegendő adat, de a hélium-4 esetében ismert volt a már viszonylag pontosan kimért, a hangsebességből extrapolált pszeudospinodális (Hall és Maris, 1997) és egy, a különböző elméletekből meghatározott és viszonylag széles körben elfogadott analitikus spinodális (Caupin és Balibar 2002, Caupin és tsai. 2003a, 2003b). A felületi feszültség és határfelület-vastagság adatokat 12 cikkből szedtük össze (ld. **Imre és Kraska 2008**). A hélium-4 LV spinodálisának korábban<sup>9</sup> is próbáltuk megbecsülni az akkor rendel-kezésünkre álló pár adatból (**Imre és tsai 2008c**); az előzetes eredmények ígéretesek voltak, ezért futottunk neki a pontosabb és nagyobb hőmérséklet-tartományt lefedő becslésnek.

<sup>&</sup>lt;sup>9</sup> Bár mindkét publikáció (**Imre és tsai 2008c**, **Imre és Kraska 2008**) 2008-ban jelent meg, a megírásuk közt egy év telt el, így a "korábban" tényleges időrendiséget jelez.

A 2.19/a ábrán láthatjuk az irodalomból összegyűjtött felületi feszültség adatokat; a későbbiekben a simított, szigma görbével illesztett értékeket használtuk. A 2.19/b ábrán a mért 10-90-es határfelület-vastagságok láthatók. Az adatok nagyon szórnak, ezért egy felső és alsó lineáris határt használtunk a későbbi számításokban (ld. a szaggatott és pontozott vonalat). A c és d ábrákon a mért spinodális adatokat (amelyek valójában pszeudospinodálisok, de a korábban ismertetett okok miatt héliumnál közel vannak a tényleges értékhez) és az analitikus spinodális görbét hasonlítjuk össze a 2.14. egyenletből számolt spinodálisainkkal. Az alsó és felső vonalak a határfelület-vastagság alsó és felső burkolójának felelnek meg, a c ábra az s=1, a d ábra az s=1,5 esetet mutatja. A legfelső görbe a gőznyomásgörbe.

Sajnos a mért felületi feszültség és határfelület vastagságok nem abban a hőmérséklettartományban találhatók, mint a mért pszeudo-spinodális adatok, de az így is látszik, hogy s=1,5 esetben (2.19/d) ezek a pontok jobban illeszkednének egy hipotetikus, felső és alsó határ közt levő görbe folytatására, mint s=1 (2.19/c) esetben. Másrészt viszont az analitikus spinodális alacsony hőmérsékleteken várt viselkedése közelebb áll az s=1 esetben megadott alsó és felső korláthoz. Valószínű, hogy a tényleges spinodálishoz közelebbi görbét kapnánk egy 1<s<1,5 érték használatával. Remélhetőleg a jövőben születnek pontosabb határfelületi vastagság mérések és akkor tovább szűkíthetjük a bizonytalansági intervallumokat.

#### 2.12. Explozivitás

Gyakori és jogos elvárás közpénzből finanszírozott kutatásoknál az eredmények gyakorlati felhasználhatóságának bemutatása. Sok esetben a kutató rá tud mutatni, hogy az eredményei esetleg hol lennének hasznosíthatók, de önmaga nem jut el addig a pontig, amit sokak szerint a gyakorlati felhasználás jelent. Az Országos Atomenergia Hivatal egy biztonsági számításokkal kapcsolatos projektjének köszönhetően ebben az esetben lehetőségem van bemutatni egy "majdnem" végső felhasználást (**Imre 2013b**).

A hűtőközegvesztéses balesetek (LOCA, Loss of Coolant Accident) egyik legsúlyosabb – de szerencsére csak hipotetikus – esete az ú.n. guillotine-törés, amikor egy cső teljes keresztmetszetében eltörik és a letört vég eltűnik. Ennél rosszabb eset kevés lehet, így ezt az esetet arra használják, hogy a méretezésben egy felső határt adjanak meg általa, pl. milyen vastag falat kell a cső köré építeni, hogy még ebben az esetben se dőljön le. Ezekhez a biztonsági számításokhoz számoltuk ki bemenő adatként a túlhevített víz gyors relaxációjakor felszabaduló maximális energiát.

42

A felszabaduló energia kiszámításához szükség volt egy olyan állapotegyenletre, amely metastabil fázisoknál is használható; az előzőekben ismertetett számítások alapján az általunk vizsgált nyomás- és hőmérséklet-tartományban az IAPWS és GERG állapotegyenletek ilyenek (*Imre és Barna 2012*, **Imre és tsai 2013**). A későbbi számításokhoz az IAPWS állapotegyenletet használtuk, szúrópróba-szerűen ellenőrizve az eredményeket a GERG állapotegyenlettel végzett számításokkal.

A számításokban a paksi primerköri üzemi körülményekhez közeli egyensúlyi állapotból indultunk ki (599,7 K, 12,3 MPa). A törés után izoterm vagy majdnem izoterm nyomásesés történt egy adott nyomásértékig (a legalacsonyabb ilyen nyomásérték a légköri nyomás volt), ezután az immár metastabil folyadék izobár úton relaxálódott, azaz stabil folyadék-gőz eleggyé vált. A lépések a 2.20. ábrán láthatók.



20. ábra: A nyomásesés és relaxáció lépései (ld. 2.1. táblázat). A folytonos vonal a stabilitási határt, a szaggatott vonal az egyensúlvi gőznyomás-görbét jelzi, mindkettőt az IAPWS állapotegyenlettel számítottuk. A pontozott nyilak egy olyan folyamatot jeleznek, amikor a stabil folyékony víz közel üzemi állapotból (599,7 K, 12,3 MPa) nyomásesés miatt metastabil állapotba kerül (599,7 K, 5,0 MPa), izobár, állandó majd azaz nvomású körülmények között visszakerül az egyensúlyi gőznyomás-görbére (537,0 K, 5,0 MPa).

2.1. táblázat: a 2.20. ábrán szereplő állapotok; mivel az üzemi állapotokat Celsiusban és barban szokták megadni, ezért az SI értékek mellett így is feltüntettem őket.

T(K)	T(°C)	P(MPa)	P(bar)	Jelzés
601,2	328,0	12,3	123	Üzemi
599,7	326,2	12,3	123	G
599,7	326,6	10,0	100	А
599,7	326,6	5,0	50	В
590,0	316,9	0,1	1	С
584,5	311,3	10,0	100	F
537,0	263,8	5,0	50	Е
373,2	100,0	0,1	1	D

Három esetet elemeztünk részletesebben, ezek a G-A-F, G-B-E és G-C-D. A három, betűvel jelzett állapotnál az első két állapot között izoterm (pl. G-A), a második kettő között izobár (pl. A-F) lépés van, kivéve a G-C esetet, amikor az izoterm lépéssel a spinodálison túlra került volna a rendszer, ezért engedtünk egy kismértékű, majdnem 10 fokos lehűlést is.

A metastabil (túlhevített) rendszerben többletenergia van a stabil állapotokhoz képest. Amikor a rendszer stabil állapotba kerül (relaxálódik), ez a többlet felszabadul. A felszabaduló energia az izoterm, izobár és adiabatikus út közül az izobárnál a legnagyobb, így csak ezt vizsgáltuk (A $\rightarrow$ F, B $\rightarrow$ E és C $\rightarrow$ D). A stabil állapotokba jutva a rendszerben tárolt és ekkor felszabaduló  $\Delta G$  energia (helyesebben szabadenergia vagy entalpia):

$$\Delta G = G_{metastabil} - G_{stabil}$$
 2.19.

ahol G a megfelelő Gibbs-féle szabadenergiákat jelenti. A felszabaduló  $\Delta G$  szabadenergia hatására ezután a folyadék egy részét gőzzé változik, ennek maximális értéke:

$$m_{max} = \Delta G / \Delta H_{vap}$$
 2.20.

ahol *m* a víz gőzzé váló hányada,  $\Delta H_{vap}$  pedig a párolgáshő. Természetesen a gőzzé vált rész m<sub>max</sub>-nál kisebb arányú is lehet, ebben az esetben a maradék energia a gőz tágulására fordítódhat. Az eredmények a 2.2. táblázatban láthatók. A mennyiségeket az IAPWS állapot egyenlettel számoltuk, a GERG-gel számítva 0.5%-nál kisebb eltéréseket találtunk.

2.2. táblázat: A három vizsgált izobárhoz tartozó teljes energiafelszabadulás, a végállapotokhoz tartozó párolgáshő, és ezek aránya; ez utóbbi megegyezik a folyadék gőzzé váló hányadával. Érdekességként szerepel az utolsó oszlopban, hogy az 1 kg víz relaxációjakor felszabaduló energia mekkora TNT-egyenértéknek felel meg.

Izobár	ΔG (J/mol)	$\Delta H_{vap}$ (J/mol)	$\Delta G / \Delta H_{vap}$	TNT egyenérték (kg)
A→F	1910	23681	0.0807	0.025
В→Е	7600	29547	0,2572	0,101
C→D	23090	40648	0,5680	0,306

A felszabaduló energia nagysága tekintélyes (ld. a táblázat utólsó oszlopában megadott TNT-egyenértékeket), a forrás robbanás-szerű voltát jelzi. Szerencsére a guillotinetörésnél (és más törésekre ez méginkább igaz) csak a folyadék igen kis része kerülhet ennyire túlhevített állapotba. Ez a rész szinte azonnal elforr, még azelőtt, hogy a további részek (a hangsebességgel haladó lökéshullám hatására) is erősen metastabillá válnának, azaz a felszabaduló energia ugyan nagy mennyiségű, de a mérések alapján viszonylag lassan (azaz nem robbanás-szerűen) szabadul fel.

### 2.13. Összefoglalás

Ebben a fejezetben azokat a kutatásokat tekintettem át, amelyekben a folyadékok termodinamikai stabilitási határait (folyadék-gőz és gőz-folyadék spinodális) vizsgáltuk. A kutatások során kidolgoztunk egy módszert, amelynek segítségével a stabilitási határok – főleg a folyadék-gőz spinodális – a stabil határfelület tulajdonságait ismerve kiszámíthatók. A kutatások az alábbi eredményeket hozták:

- Megmutattuk, hogy a stabil régiókban pontos eredményeket adó állapotegyenletek hibás eredményeket adhatnak a metastabil állapotokban, ezért szükség van egy módszerre, amely ezeknek az állapotegyenleteknek a megfelelőségét teszteli, valamely fontos jellemző – pl. a stabilitási határok – független kiszámításával (Imre és tsai. 2008c, Imre 2013b, Imre és tsai. 2013)
- Kidolgoztunk egy módszert, amellyel a stabil folyadék-gőz határfelületben levő nyomástenzor tangenciális komponensének extrémumaiból kiszámítható a folyadék-gőz és - bár kisebb pontossággal - a gőz-folyadék spinodális (Imre és tsai. 2008c, Imre és Kraska 2009).
- A módszert két olyan modellrendszeren ellenőriztük, amelyeknél a spinodálisok pontosan ismertek; ezek a Lennard-Jones argon és a Shan-Chen fluidum. A határfelületi nyomástenzor adatokat molekuladinamikai, illetve rács-Boltzmann szimulációkból véve jó egyezést kaptunk a számolt és a valós spinodálisok között (Imre és tsai. 2008c).
- Miután megállapítottuk, hogy a módszer konzisztens eredményeket ad, kiszámítottuk a széndioxid, *n*-nonán és víz stabilitási határait, majd a stabil régiókban jól használható állapotegyenletek közül kiválasztottuk azokat, amelyek képesek az általunk kiszámított spinodálisokat visszaadni (Kraska és tsai. 2009a, Braun és tsai. 2013, Imre és tsai. 2013).
- Az így kiválasztott állalpotegyenletekkel kiszámítottuk a túlhevített víz robbanásszerű forrásakor felszabaduló energiát néhány, a paksi atomerőműnél releváns esetre (Imre 2013b).
- A határfelületi nyomásprofil alakját egyszerű függvényalakokkal közelítve képessé tettük a módszert arra, hogy a folyadék-gőz spinodálist ki lehessen vele számítani, kizárólag mérhető mennyiségeket (folyadék-gőz felületi feszültséget és a határréteg vastagságát) felhasználva; a módszert a hélium-4 spinodálisának kiszámításával teszteltük (Imre és Kraska 2008).

#### 3. A negatív nyomás szerepe rendezettebb anyagokban

Az előző fejezetben az egykomponensű fluidumok stabilitási határait vizsgáltuk; a vizsgált nyomástartomány nagy része a p<0 tartományba esett. Ezt a nyomástartományt nagyon gyakran kihagyják különböző nyomásfüggő folyamatok vizsgálatakor és leírásakor. Ebben a fejezetben főként azt vizsgáljuk, hogyan viselkednek egyes fázisátmenetek (fázishatárok) negatív nyomáson; természetesen nem csak a p<0 állapotokkal foglalkoztunk, hanem igyekeztünk megmutatni, hogy a nyomásskála kiterjesztése milyen változásokhoz vezethet az eddigi leírásokhoz képest. A felhasznált egyenletek nagy része empírikus vagy félempírikus, de a mögöttük lévő fizikai kép mindig az, hogy a folyadékfázissal kapcsolatban levő tulajdonságokat leíró görbék kiterjeszthetők legyenek abba a tartományba, ahol a folyadék már instabillá válik, azaz folyadékállapot már nem létezhet. Ehhez olyan egyenletekre volt szükség, amelyek matematikailag képesek a p=0 érték átlépésére, illetve a p<0 értékek kezelésére, valamint a szerkezetükből adódóan lehetőleg megakadályozzák a stabilitási határ átlépését

Míg az előbbi fejezetben a teljesen rendezetlen folyadék és gáz volt a vizsgálat tárgya, ebben a fejezetben a rendezettebb – vagy csupán rendezettebbnek tűnő - rendszerekkel kapcsolatos kutatásainkat mutatom be. Az alábbi átmenetek nyomásfüggését vizsgáltuk:

- Üvegesedés; itt a folyadék rendezetlen marad, bár rideg és kemény (esetenként szilárd) lesz.
- Izotróp-nematikus fázisátmenet folyadékkristályokban; itt a folyadék folyékony marad, de bizonyos fokú rendezettség lesz benne.
- Fagyás(olvadás); itt a folyadékból rendezett szilárd anyag lesz (illetve a fordítottja).

A teljesség kedvéért ezen átmenetek tárgyalása előtt röviden ismertetjük, hogyan vesztik (vagy veszthetik) el a stabilitásukat a szilárd anyagok negatív nyomáson, illetve hogyan kell egyáltalán értelmezni a negatív nyomást szilárd testeknél.

#### 3.1. Szilárd anyagok negatív nyomáson

A negatív nyomás egy előadáson legkönnyebben úgy szemléltethető, hogy az előadó megfog egy krétát vagy tollat és a két végén meghúzza. Ha a toll vagy kréta keresztmetszetét 1 cm<sup>2</sup>-nek vesszük, akkor 10 N húzásra a szilárd test belsejében elérjük a nulla nyomást, 20 N-nál a -1 bart, stb. Ezzel látványosan be lehet mutatni, hogy a szilárd testek szemszögéből a

p<0 nyomások az égvilágon semmiben nem különböznek a p>0 nyomásoktól. A kísérlet meggyőzőnek tűnik, de nem az. A fenti módszerrel ugyanis csak egy egytengelyű húzást hoztunk létre. A szilárd anyagoknál a nyomás nagyon ritkán írható le egy skalárral, inkább egy 3\*3-as nyomás (vagy feszültség) tenzor kell hozzá, ezzel az előző fejezetben, a folyadék-gőz határréteg kapcsán már foglalkoztunk. Ha ennek a tenzornak a diagonális elemei megegyeznek és a nemdiagonálisak pedig nullák, akkor és csak akkor kapjuk vissza azt a skalár nyomást, amelyik a van der Waals egyenletben is szerepel (*Imre és tsai. 1998*). Ez a fenti kísérletre vetítve azt jelenti, hogy a krétát nem két, hanem hat kézzel kell meghúzni (kettő az x-, kettő az y- és kettő a z-tengely mentén) egyenlő erővel, valamint a krétának olyan szerkezetűnek kell lenni, hogy a húzás ne keltsen benne nyírófeszültségeket (homogén és izotróp). Ilyen terhelés a gyakorlatban alig létezik, vagy ha mégis, akkor a szilárd anyag belső szerkezete nem megfelelő; ez az egyik ok, ami miatt szilárdaknál – pár számítást kivéve (pl. McMillan 2002, McMillan 2003) - szinte nem is foglalkozni vele, de a teljesség miatt szükségét érzem, hogy erről is legyen pár szó.

Míg a folyadékoknál a negatív nyomás (vagy túlhevítés) csak egy másik fluidum (leginkább gőz-) fázisba vihette a rendszert, a szilárdaknál bonyolultabb a helyzet. Legalább három különböző stabilitásról, stabilitási határról és a hozzájuk tartozó egyensúlyi görbékről kell beszélnünk (**Imre és tsai. 2008a, Imre és tsai. 2008b**):

- egy szilárd "A" fázisnak egy másik szilárd "B" fázisra vonatkozó stabilitásáról és az ehhez tartozó határról, valamint a megfelelő p-T térbeli fázisegyensúlyi (átkristályosodási) görbéről
- egy szilárd fázisnak a folyadékfázisra vonatkozó stabilitásáról és az ehhez tartozó határról, valamint a megfelelő p-T térbeli fázisegyensúlyi (olvadási/ kristályosodási) görbéről
- egy szilárd fázisnak a gázfázisra vonatkozó stabilitásáról és az ehhez tartozó határról, valamint a megfelelő p-T térbeli fázisegyensúlyi (szublimációs) görbéről

Míg a stabilitási görbék közül bármelyik kiterjeszthető a p<0 tartományra, az egyensúlyi görbék közül ez csak az első kettőre igaz; a harmadik a jelenlevő gázfázis miatt nem vehet fel p $\leq$ 0 értékeket.

A 3.1. ábrán a vas egyszerűsített, sematikus fázisdiagramja látható (Vocadlo és tsai. 2000), ahol a kiterjeszthető fázisátmeneti görbéket sematikusan kiterjesztettük a p<0 tartományba (**Imre és tsai. 2008a**). Ezen a fázisdiagramon negatív nyomás hatására fellépő szilárd-szilárd (fcc-bcc) és szilárd-folyadék (fcc-folyadék) fázisátmenet is látható.

A vashoz hasonlóan a víznél is lehetséges szilárd-szilárd átmenet negatív nyomáson; elméleti megfontolások alapján a jég Ih fázisa egy szűk hőmérséklet-tartományban (265-278 K) ú.n. CS-2 fázissá alakulhat (Kosyakov és Shestakov 2001). Hasonlóképp szilikonnál egy gyémántszerű fázisból egy ú.n. Si136 fázisba való átmenetet találtak –3 GPa-n (McMillan 2003); itt felhívnám arra a figyelmet, hogy ezek a számítások csakis a szilárd-szilárd átmenetre fókuszáltak és így előfordulhat, hogy ez a potenciális átmenet esetleg már alatta van valamelyik (pl. szilárd/gőz) stabilitási határnak. Szilárd-szilárd átmenetre vonatkozó stabilitási határokkal mindezidáig senki sem foglalkozott.



3.1. ábra: A vas sematikus és egyszerűsített fázisdiagramja (csak a releváns fázisok láthatók). "A" a negatív nyomás hatására fellépő fcc-bcc (szilárd-szilárd, átkristályosodás) átmenetet, "B" a hasonló hatásra fellépő fcc-folyadék (szilárd-folyadék, olvadás) átmenetet mutatja. A negatív régió-beli lineáris kiterjesztés csupán sematikus, ezeknek a görbéknek az alakja egyelőre nem ismert.

A szilárd-folyadék fázisátmeneti görbe (fagyás-, illetve olvadásponti görbe) negatív nyomásokra való kiterjesztésével a fejezet későbbi részeiben foglalkozom, így itt csupán néhány, speciálisan negatív nyomásokra vonatkozó eredményt szeretnék megemlíteni. Ilyen pl. a szilárd anyagoknál – pl. fémeknél – gyakorta látott "folyás"; ekkor a szilárd anyag úgy viselkedik, mintha egy nagyon viszkózus folyadék lenne, de közben megtartja a rendezettségét. Diffrakciós vizsgálatok azt mutatják, hogy a diffrakciós csúcsok ilyenkor kiszélesednek, és/vagy elmozdulnak (Borbély és Driver 2004, Biermann és tsai. 1993). Ezt úgy is lehet magyarázni, hogy a rendezettség kis mértékben csökken, azaz az anyag mintha nagyon kis mértékben megolvadna. Az alumínium -12 MPa-n, a réz -45 MPa-n (ezek egytengelyű húzások) veszti el a rugalmasságát és kezd el folyni. A folyáshoz diszlokációk kellenek, így ez a folyamat leginkább a folyadékok heterogén nukleációjával rokonítható.

Utolsónak maradt a szilárd-gáz fázisátmenet és a hozzá tartozó stabilitási határ. A 3.2. ábrán látható, hogy ez az eset hasonlít a folyadék-gáz problémára. Vegyünk egy rugalmas burkolatú, erősen szublimáló szilárd hasábot és húzzuk meg a hossztengelye mentén; a keletkező üregben – hosszú idő után – a szilárd fázissal egyensúlyban levő gázfázis lesz. Folyadékkal elvégezve ezt a kísérletet az eredmény hasonló lenne, két kivétellel. Egyrészt az üreg (buborék) gömbölydedebb, másrészt a "hosszú idő" jóval rövidebb lenne.



Törés után

3.2. ábra: Egy szilárd test szakítása, mint szilárdfolyadék fázisátmenet. A fekete "héj" a környezettől való elszigetelésre szolgáló, rugalmas burkolatot jelzi, a szürke a szilárd test, a fehér a gőzfázis. A nyilak a húzás irányát jelölik.

Szilárdaknál nem találunk olyan egyértelmű anomáliát (pl. a kompresszibilitás végtelenné válását) mint a folyadékok spinodális határa előtt, így az abszolút stabilitási határ valószínűleg inkább nukleációs jellegű lesz. Nagyon kevés ilyen számítás létezik; ezek szerint a szilárdak a folyadékoknál valamelyest (de nem sokkal) erősebbek. Pl. szilíciumon végzett molekuladinamikai szimuláció szerint egy szilárd fázis sem létezhet -12 GPa alatt (Daisenberger és tsai. 2010). Ez az érték a folyadékoknál látott homogén nukleációs határhoz hasonló határ lehet. Technikai határként – a folyadékoknál vett heterogén nukleációs határhoz hasonlóan – a szakítószilárdságot, vagy az ú.n. spallációs határt tekinthetjük. Ez utóbbi a szilárd testek törésének egy olyan speciális fajtáját jellemzi, ahol egy megterhelt test apró darabokra robban szét (Utkin és Sosikov 2005). A szakítószilárdság tipikusan párszor tíz vagy száz MPa, a spallációs erősség maximálisan pár GPa; ezek az értékek kb. egy nagyságrenddel nagyobbak, mint a folyadékoknál kapott nukleációs határértékek (**Imre és tsai. 2008a**).

A "normál" szilárd anyagok mellett a mechanikai meta-anyagok (Chen és tsai. 2010) között találhatunk két csoportot, ahol a negatív nyomás és a stabilitási határok a későbbiekben fontossá válhatnak. A meta-anyagok olyan anyagok, amelyek a természetben nem, vagy csak ritkán található tulajdonságokat mutatnak; ez a tulajdonság lehet optikai, elektromos, mechanikai, stb. A mechanikai meta-anyagok zömmel szilárdak, ahol a speciális belső (mikro-) szerkezet okozza a szokatlan mechanikai tulajdonságokat. Elsőként a negatív kompresszibilitású anyagokat említeném, ahol a negatív kompresszibilitás zömmel egy-, vagy kétdimenziós kompresszibilitást jelöl. A teljes (három dimenziós) negatív kompresszibilitási instabilitást jelez, de alacsonyabb dimenziós párjai bizonyos körülmények között előfordulhatnak stabil rendszerekben is, valamint a háromdimenziós stabilitási kritérium időleges megsértése is felléphetnek (Baughmann és tsai. 1998, **Imre és tsai. 2008b**, Nicolau és Motter 2012, *Imre 2014*). Másodikként az auxetikus anyagokat említeném, amelyeknél a Poisson-tényező (a relatív keresztirányú és a hosszirányú méretváltozások viszonyszáma)

negatív, azaz x tengelyű húzás hatására az y és z tengely mentén nem összehúzódnak, hanem kitágulnak (Lakes 2000, Lakes és Wojcieckowski 2008, *Narojczyk és tsai. 2008*). Ekkor a stabilitás még virtuálisan sem sérül, de a térfogatváltozás miatt negatív nyomás keletkezhet a testben, ami határt szabhat az y és z irányú kiterjedésnek (*Imre 2007a*).

A fejezet további részeiben szilárd testekkel már nem foglalkozom; ehelyett olyan fázisátmenetek negatív nyomástartománybeli kiterjeszthetőségéről lesz szó, ami a képlékeny és izotróp folyadékot egy szilárdabb vagy rendezettebb fázisba viszi.

#### 3.2. A stabilitási és egyensúlyi görbék kiterjesztése

Bizonyos fizikai-kémiai mennyiségek (Y) más mennyiségektől (X) való függését vizsgálva gyakran előfordul, hogy az X mennyiséggel olyan régióhoz vagy határhoz érünk, ahova kísérleti okok miatt nem tudunk belépni, de az Y(X) görbe szemlátomást folytatódna. Ha X a hőmérséklet vagy a nyomás, akkor ez a határ lehet pl. a fagyáspont, forráspont, stabilitási határ, degradációs tartomány, stb. Egyes esetekben ezek a határok legalábbis elméletileg átléphetők, így érdemes lehet valami módszert találni arra, hogy az Y(X) görbét kiterjeszthessük.

Három kézenfekvő módszer van, az első magának a görbének a tényleges extrapolációja (ld. a 3.3. ábrát). Ez a legkevésbé ajánlott – bár sajnos gyakran használt - hisz a kísérletileg kapott görbe többféleképp folytatódhat (vagy akár meg is szakadhat), így az "extrapolált" értékek nem megbízhatóak. Még ha esetleg ismerjük is a megfelelő függvényalakot, az extrapolált értékeknek komoly hibájuk lehet. Ezért ez a módszer leginkább csak arra való, hogy "megtippeljük", hol lehet keresni a görbék folytatását.



3.3. ábra: Egy mért görbe  $(X < X_{lim})$  egyszerű extrapolációs lehetőségei a mérhetőségi határ feletti X értékek régiójába. A mért értékek nem adnak felvilágosítást arról, melyik extrapoláció a helyes.

A második módszert akkor használhatjuk, ha ismerünk egy olyan Z mennyiséget (pl. a spinodálisoknál az izoterm kompresszibilitást), amelyről tudjuk, hogy a vizsgált görbe pontjaihoz közelítve a Z(X) függvénynek valamilyen ismert alakú anomáliája van. Ezt az anomáliát, illetve a pontos függvényalakját néha teljesen ki lehet mérni a kísérletileg

hozzáférhető tartományban; pl. ilyen anomália lesz a később bemutatandó Nemlineáris Dielektromos Effektus (NDE). Ezekben az esetekben a Z(X) függvény mérhető részéből extrapolálhatjuk az Y(X) függvény hiányzó részét (3.4. ábra). Természetesen itt is csak közeli pontokra jó az extrapoláció, távolabbiaknál nemcsak a hiba lesz túl nagy, de felléphetnek olyan effektusok is, amik teljesen megváltoztatják a görbe jellegét, mint pl. egy kritikus pont.



3.4. ábra: Egy mért görbe ( $X < X_{lim}$ ) extrapolációja egy anomális Z(X) mennyiség extrapolációjával a mérhetőségi határ feletti X értékek régiójába. A mért értékek alapján hozzávetőlegesen megbecsülhetjük a mérési határon túli értékeket, feltéve hogy nem extrapolálunk túl nagy távolságokra. Minél távolabbra extrapolálunk, annál nagyobb lesz a hiba (szürke sáv).



3.5. ábra: Egy mért görbe ( $X < X_{lim}$ ) folytatása a mérhető és a kiterjesztett "mérhetetlen" (szürke) tartományban.

A harmadik változat a legjobb, keresünk egy olyan módszert, amivel mégis átléphető az átléphetetlennek tűnő határ. Az anyag kémiai átalakulása (degradációja) pl. megelőzhető, ha kis mennyiségeket kellően gyorsan melegítünk fel és a mérést még a degradáció megkezdése előtt el tudjuk végezni. Ugyancsak ebbe a kategóriába tartoznak a metastabil állapotban (negatív nyomáson vagy túlhevített tartományban) végzett mérések, amelyeket "normál" laborkörülmények között nem lehet elvégezni. Bár ezekre jellemző az, hogy  $X_{lim}$ -től eltávolodva egyre több probléma lesz, de így is gyakran elég messzire lehet követni a vizsgált görbét; a teljesség kedvéért ehhez a módszerhez is tartozzon egy ábra (3.5. ábra).

Ebben a fejezetben – jobb híján - leginkább az első módszert alkalmazzuk, helyenként megtámogatva a másodikkal, ritkábban a harmadikkal. Így az itteni eredmények általában nem is annyira arról szólnak, hogy a vizsgált egyensúlyi és stabilitási görbék tényleg ilyenek lennének, hanem arról, hogy az eddig használt leírások mellett milyen alternatív, a p<0 régiókat is magába ölelő, egyes anomális viselkedéseket megmagyarázó leírások létezhetnek, illetve a metastabil régióba való kiterjeszthetőségnek milyen következményei lehetnek.

#### 3.3. Az üvegátmenet meghatározása

A folyadékok egy speciális csoportja az üvegesedésre képes folyadékoké. Ezeknél az anyagoknál a korábban normális folyadék hűlés hatására egy viszonylag szűk hőmérséklettartományban rideggé és keménnyé válik, a molekulák mozgékonysága jelentősen lecsökken, de az anyag továbbra is rendezetlen, amorf szerkezetű marad (Donth 1998). Ez a jelenség csakis túlhűtött folyadékoknál lép fel és mindig a kristályosodási hőmérséklet alatt (de csak akkor, ha a kristályosodás valami miatt nem következett be). Üvegesedéskor a folyadékban egyes folyamatok jelentősen lelassulnak, ilyen pl. a dielektromos relaxáció is (a molekulák polarizációjának válasza a külső elektromágneses mező változására). Bár az üvegátmenet nem valódi fázisátmenet, de logikailag jól illeszkedik a többi vizsgált témához.

Az üvegesedési hőmérsékletet ( $T_g$ ) többféleképp lehet definiálni, sok más mellett pl. egy határ-viszkozitás (10<sup>13</sup> Pa\*s) vagy dielektromos relaxációs idő érték (100 sec) elérésével (Donth 1998); ezek olyan definíciók, amelyek nagy nyomáson is jól használhatók.

Az üvegesedési hőmérséklet meghatározásához gyakran használják az eredetileg állandó nyomásra kidolgozott ú.n. Vogel-Fulcher-Tammann (VFT) egyenletet (Donth 1998):

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{D_T T_0}{T - T_0}\right) \tag{3.1}$$

ahol  $\tau$  a dielektromos relaxációs idő,  $D_T$  egy, a ridegséget jellemző állandó,  $\tau_0$  egy tetszőleges referencia-hőmérséklethez tartozó relaxációs idő,  $T_0$  pedig az. ú.n. ideális üvegesedési hőmérséklet. Ennek a nyomásfüggést leíró változata (állandó hőmérsékleten) a PVFT egyenlet:

$$\tau(p) = \tau_0^p \exp\left(\frac{D_p p_0}{p_0 - p}\right)$$
3.2.

ahol  $D_p$  természetesen  $D_T$  izoterm megfelelője,  $p_0$  pedig az ideális üvegesedési nyomás (Paluch és tsai. 1998).

Fontos különbség a két egyenlet között, hogy a VFT egyenletben  $\tau_0$  a magas hőmérsékletű aszimptotikus viselkedést jellemzi (1/*T*=0), míg a PVFT egyenletben "csupán" az adott hőmérséklethez tartozó, atmoszférikus vagy nulla nyomáson (*p*=0) vett viselkedést.

Míg az 1/T=0 egy tényleges határ, addig a p=0 nem az, mint ezt már korábban is megmutattuk. Ahhoz, hogy egy tényleges végállapot szerepeljen a PVTF egyenetben is, a 3.2. egyenletet módosítani kellett. Ezért a következő, szintén izoterm körülmények közt használatos egyenletet vezettük be (**Drozd-Rzoska és tsai. 2007a**, **Drozd-Rzoska és tsai. 2008**):

$$\tau(p) = \tau_0^p \exp\left(\frac{D_p \Delta p}{p_0 - p}\right) = \tau_0^p \exp\left(\frac{D_p p - D_p p_{SL}}{p_0 - p}\right)$$
 3.3.

ahol  $p_{SL}$  az adott hőmérséklethez tartozó stabilitási határ, azaz a folyadék-lét egy tényleges végpontja<sup>10</sup>; referencia-értékként meg kellett tartani egy p<sub>0</sub>-t is, de ezt már szabadon választhatjuk, lehet egy illesztőparaméter is. A kísérleti adatok elemzésére és a paraméterek meghatározására (hasonlóan ahhoz, ahogy ezt a VFT és PVFT egyenleteknél is teszik) az egyenlet deriváltját használjuk:

$$\frac{d \ln \tau}{dp} = \left[ D_p (p_0 - p_{SL}) \right]^{-1/2} p_0 - \left[ D_p (p_0 - p_{SL}) \right]^{-1/2} p = A + Bp \quad 3.4.$$

ahol  $A/B=p_0$ ,  $1/AB=D_pp_0/(p_0-p_{SL})$  és a vizsgált hőmérséklettartományban  $p_{SL}<0$ . A módosított (3.3.) és eredeti (3.2.) egyenletek által adott  $p_0$  változatlan marad, de  $D_p$  más lesz,  $D_p(\dot{u}j)/D_p(r\acute{e}gi)=(p_0-p_S)/p_0$ . Ebben a változatban a  $\tau_0^p$  a stabilitási határon vett "végső" relaxációs időnek felel meg.



3.6. ábra: A dielektromos relaxációs idő nyomásfüggése glicerolban, 244 K hőmérsékleten. Az üres körök mért pontok, a folytonos vonal a PVFT illesztés, a szaggatott az általunk javasolt illesztés.  $p_g$  az adott hőmérséklethez tartozó üvegesedési pont (mindkét illesztés ugyanazt az értéket adta),  $p_{SL}$  a stabilitási határ (ezt csak a miáltalunk javasolt egyenlet adta).

A 3.6. ábrán a glicerol dielektromos relaxációs idejének nyomásfüggése látható, T=244 K hőmérsékleten, az általunk ajánlott módszerrel elemezve (**Drozd-Rzoska és tsai.** 2007a). A méréseket egy Novocontrol BDS 40 spektrométerrel, speciálisan ezekre a

<sup>&</sup>lt;sup>10</sup> Nincs rá bizonyítékunk, hogy ez a határ megegyezne a korábban vizsgált spinodálissal, mivel a második és harmadik fejezetben vizsgált anyagok közt nem volt átfedés, de nagyságrendileg ugyanabban a régióban vannak. Amennyiben sikerül bizonyítani az azonosságukat, akkor üvegesedő anyagoknál ez a módszer alkalmas lesz a spinodális meghatározására (**Drozd-Rzoska és tsai. 2007a**).

mérésekre kifejlesztett (Roland és tsai. 2005) nagynyomású cellákban végeztük<sup>11</sup>. A folytonos vonal a hagyományos PVFT egyenlettel (3.2.) illesztett görbe, a szaggatott az új (3.3.) egyenlettel illesztett, az illesztőparamétereket mindkét esetben a derivált-analízisből vettük. Mint látható, a számított üvegesedési nyomás ( $p_g$ , ahol  $\tau(T_g, p_g)$ =100 s, fekete ponttal jelölve) mindkét esetben ugyanaz, de az új egyenlet kiterjeszthető a p<0 tartományra és megjelenik a görbe végén az adott hőmérséklethez tartozó stabilitási pont, amelynek értéke -380 MPa. Sajnos a glicerol LV spinodálisára nincsenek adataink, de az Peng-Robinson állapotegyenlettel (Deiters 2006) kiszámolható egy közeli rokonának, az etán-diolnak a spinodálisa; ezt a fagyáspont alá extrapolálva és a kapott értéket a két anyag kritikus mennyiségeivel korrigálva -300 és -400 MPa közti értéket várhatunk glicerolra.

Az elemzést további anyagokra is elvégeztük (dietil ftalát, propilén karbonát) (**Drozd-Rzoska és tsai. 2007a**, **Drozd-Rzoska és tsai 2008.**); ezekben az esetekben a hőmérséklet, illetve a nyomástartomány sokkal szélesebb volt a korábbinál (pl. a nyomástartomány majdnem 2000 MPa-ig terjedt). Ilyen széles tartományban sem a hagyományos (VFT, PVFT), sem az általunk ajánlott új módszer nem volt képes egységesen, egy paraméter-készlettel leírni a relaxációs idő nyomás- vagy hőmérséklet-függését. Ez nem meglepő, mivel az üvegszerű régiót gyakran osztják két részre más leírásokban is (ezeket egy  $T_B$  vagy  $p_B$ ,,crossover" hőmérséklet vagy nyomás választja el, mindkét részen üveg-szerű az anyag, de a transzport- és termodinamikai tulajdonságok jelentősen különböznek a két régióban (Mallamace és tsai. 2010)). A két al-régióban vett adatokat továbbra is jól leírta az általunk javasolt egyenlet, de ebben az esetben a stabilitási határra kapott értékek irreálisan nagyok voltak, pl. dietil-ftalátra 293 K hőmérsékleten -1200 MPa (3.7. ábra). Ezért a VFT-alapokat elhagyva az ú.n. Avramov-model által javasolt leírással próbálkoztunk.

Az Avramov-modell (Avramov 2005) képes együtt leírni a relaxációs idő (illetve más mennyiségek, mint pl. viszkozitás) nyomás- és a hőmérséklet-függését, de ugyancsak nincs egy jól definiált alappontja, így az eredeti módszert módosítva az alábbi leírást javasoltuk:

$$ln\left[\frac{\tau(p)}{\tau_0}\right] = \frac{\varepsilon}{T_{ref}^D} \left[ T_{ref} \left( 1 + \frac{\Delta p}{\pi + p_{ref}} \right)^{1/b} \right]^D$$
 3.5.

ahol  $\Delta p = p \cdot p_{SL}$ ,  $\pi$  a T=0 értékhez tartozó negatív nyomású aszimptota, b egy nyomásfüggetlen paraméter,  $\varepsilon$  az Avramov-modell egy állandója,  $T_{ref}$  és  $p_{ref}$  a referencia hőmérséklet és nyomás, megegyezhetnek a korábbi  $p_0$  és  $T_0$  értékekkel, de választhatunk másokat is. Az

<sup>&</sup>lt;sup>11</sup> A méréseket zömét szerzőtársaim (Prof. S.J. Rzoska és csoportja) hajtották végre; a vizsgált rendszerek kiválasztása (anyag, hőmérséklet- és nyomástartomány), néhány glicerolos mérés és az adatelemzés közös munka.

eredeti Avramov-egyenlettől ez a  $\pi$  és a  $p_{SL}$  értékek bevezetésében tér el; ha ezeket nullának vesszük, akkor az eredeti egyenletet kapjuk vissza. A  $\pi$  bevezetése kissé mesterkéltnek tűnik, hisz akár a  $p_{ref}$ -be is beolvaszthattuk volna, de referencaiértéknek jobb olyasmit választani, amit mérni is tudunk.

Az illesztést itt is elősegíti, ha a derivált értékeket illesztjük, majd az ott kapott értékeket használjuk a további leírásnál. Az eredmények a 3.7. ábrán láthatók; a dietil-ftalát mellett a polipropilén-karbonátra mért adatok is hasonló pontossággal írhatók le (**Drozd-Rzoska és tsai. 2008**).

Bár az Avramov-modell alapú leírás jobbnak tűnik, mégis a VFT alapú lehet a későbbiekben gyakrabban használt, ugyanis az üvegeknél teljesen elfogadott, hogy a teljes relaxációs idő vagy viszkozitás diagrammokat két külön részre bontva illesztik; mint már említettük, ezekben az al-részekben a mechanikai tulajdonságok jelentősen különböznek egymástól. Ezért úgy véljük, hogy bár az Avramov-alapú egységes illesztés "elegánsabb", a PVFT "fizikaibb" lehet (**Drozd-Rzoska és tsai. 2008**).



3.7. ábra: A dielektromos relaxációs idő nyomásfüggése dieti- ftalátban (Pawlus és tsai. 2003, Drozd-Rzoska és Rzoska 2006). A vastag szürke görbe a PVFT egyenletes illesztés (3.2. egyenlet), míg a vékony fekete és a szaggatott görbék az új, általunk ajánlott (3.3. egyenlet) módszerrel való illesztés két nyomástartományra. A pontozott vonal az általunk módosított Avramov-modellel való illesztés (3.5. egyenlet).

A PVTF és a módosított Avramov módszerekkel becslést tudunk adni az üvegesedésre hajlamos folyadék LV (folyadék-gőz) stabilitási határára. PVTF esetén ez a stabilitási határ a korábban ismertetett spinodálishoz közel helyezkedik el, esetleg meg is egyezhet vele. Ezen kívül a fenti módszer segítségével meg tudjuk határozni az üvegesedési görbe egy-egy pontját a nyomás-hőmérséklet térben. Az általunk javasolt illesztőegyenletek mögött nem áll szilárd elmélet, de mégis többek, mint egy egyszerű illesztés; esetükben a fél-empírikus jelző a legmegfelelőbb.

A későbbiekben azt vizsgáljuk, hogy az üvegesedési görbe (a  $T_g$ - $p_g$  párok a nyomáshőmérséklet térben) hogyan viselkedik; ezeket a vizsgálatokat összekötjük a fagyáspont-görbe és az izotróp-nematikus fázisátalakulási görbe vizsgálatával.

#### 3.4. Fázisátmeneti és üvegesedési görbék alakja a T-p síkon

Az üvegesedési hőmérséklet ( $T_g$ ) nyomásfüggését sokáig másodfokú polinomokkal közelítették; ez kielégítő volt a zömmel pozitív  $dT_g(p)/dp$  koefficiensű rendszerekre:

$$T_g(p) = T_g^0 + Ap + Bp^2 3.6.$$

ahol  $T_g^0$  egy referencia hőmérséklet (általában az atmoszférikus nyomáson mért  $T_g$ ), A és B illesztőparaméterek. Ezt váltotta fel 1998-ban az Andersson-Andersson (AA) egyenlet (Andersson és Andersson 1998):

$$T_g(p) = T_g^0 \left( 1 + \frac{p}{\Pi} \right)^{1/b}$$
 3.7.

ahol Π és b illesztőparaméterek voltak, különösebb fizikai jelentés nélkül.

Sajnos néha még egymástól nem túl távoli tudományterületek sem ismerik egymás eredményeit, így eshetett meg, hogy sokáig nem vették észre, hogy az AA egyenlet megegyezik az olvadás- vagy fagyáspont-görbe nyomásfüggésének leírására már igen régóta használt Simon-Glatzel (SG) egyenlet (Simon és Glatzel 1929, Drozd-Rzoska 2005) egy kései alakjával:

$$T_m(p) = T_m^0 \left(1 + \frac{p}{\Pi}\right)^{1/b}$$
 3.8.

ahol  $T_m$  az olvadáspont hőmérséklete. Az SG egyenlet (és ez az AA egyenletre is igaz) nem használható extrémummal rendelkező görbéknél és olyan esetben sem, ahol az olvadás- vagy üvegátmeneti pont csökken a nyomással (Donth 1998, Kechin 2001). Emellett még az egyes esetekben elméletileg megjósol és elvárt p<0 kiterjesztésre sem alkalmasak az ilyen típusú egyenletek. Ezért vezettük be az ú.n. módosított Simon-Glatzel (mSG) egyenletet, amelynek az alakja lehetővé teszi a p<0 nyomásokra való kiterjesztést:

$$T_{m,g}(p) = T_g^0 \left( 1 + \frac{\Delta p}{\pi + p_{m,g}^0} \right)^{1/b} exp\left( -\frac{\Delta p}{c} \right)$$
 3.9.

ahol az (m,g) indexek az olvadáspontot (m) vagy üvegesedési pontot (g) jelölik,  $\Delta p = p - p_{m,g}^0$ ,  $-\pi$  a T $\rightarrow$ 0-hoz tartozó negatív nyomású aszimptota (Donth 1998), a nullás indexű tagok referencia-értékek, c pedig egy illesztőparaméter. A 3.8 és 3.9 egyenlet-beli  $\pi$  és  $\Pi$  értékek közt összefüggés áll fenn,  $\Pi = \pi + p_{m,g}^0$  (*Rzoska és tsai. 2010*, **Drozd-Rzoska és tsai. 2007a**, **Drozd-Rzoska és tsai. 2007b**, **Drozd-Rzoska és tsai. 2008**).

### 3.5. Az üvegesedési hőmérséklet nyomásfüggése

Az üvegesedési hőmérséklet az ismert anyagok jelentős részénél nyomás hatására monoton növekedést mutat. A 3.8. ábrán a dietil-ftalát és a propilén-karbonát üvegesedési

hőmérsékletének nyomásfüggése látható a 3.9. egyenlettel illesztve; a mért adatok egy része irodalmi (Pawlus és tsai. 2003, Reiser és Kasper 2006), más részük saját eredmény (**Drozd-Rzoska és tsai. 2008**).



3.8. ábra: a. (balra) A dietil-ftalát üvegesedési hőmérséklete ( $T_g$ ) és a polipropilén karbonát (b., jobbra) üvegesedési és ideális üvegesedési hőmérséklete ( $T_g$ ,  $T_0$ ) az általunk javasolt 3.9. egyenlettel illesztve; a paraméterek az ábrákon láthatók. A mért adatok részben irodalmiak, részben saját publikációbeliek (Pawlus és tsai. 2003, Reiser és Kasper 2006, **Drozd-Rzoska és tsai. 2008**).



3.9. ábra: a. (balra)P8 polimer üvegesedési hőmérsékletének nyomásfüggése; a mért adatok alapján egy extrémum valószínűsíthető kb. 600 MPa nyomáson; b. (jobbra) Albit üvegesedési hőmérsékletének nyomásfüggése; ez esetben arra következtethetünk, hogy a feltételezett extrémum negatív nyomáson található; ez magyarázza az albit "anomális" viselkedését.

A 3.9. ábrán egy folyadékkristályos tulajdonságokat is mutató polimer (P8) (Gitsas és tsai. 2004) és egy vulkáni kőzet, az albit (Burakowsky és tsai. 2000) üvegátmenetének nyomásfüggése látható. Már a glicerolnál is felmerült, hogy a csökkenő meredekség oka egy extrémum lehet, ahol  $dT_g/dp>0$  megfordul (**Drozd-Rzoska és tsai. 2007a**), de a glicerolnál ez a rész már a normál üveg-tartományon kívül lenne. A P8 polimernél látható, hogy ez a

hipotetikus fordulat már majdnem beleesik a mért-mérhető tartományba. Az albitnál pedig – amely talán az egyetlen anyag, ahol csakis a  $dT_g/dp < 0$  rész mérhető, jól látható hogy a korábban anomálisnak vélt viselkedést egyszerűen az okozza, hogy az extrémum p=0 alá csúszik, míg más anyagoknál (P8, glicerol) p>0, sőt pl. dietil-ftalát vagy polipropilénkarbonát esetén már nem is látható, ha van is, akkor p>>0 értékeken. Hasonló jelenség látható az EPON 828 nevű műgyantánál is,  $T_g$  esetében az extrémumnak semmi jele sincs a mért tartományban, de  $T_0$  görbülete már jelzi, hogy extrém nagy nyomásokon számíthatunk ott is a változásra. A szelénnél viszont (ez később, a 3.11. ábrán látható is lesz) a  $T_g$ -ben észlelt görbület mellett az olvadáspont-görbék és üvegesedési görbék egyforma futásának elméletileg is megerősített "ökölszabálya" ( $T_g(P)/T_m(P) \approx 2/3$ , ld. pl. Turnbull 1969, Guztzow és tsai. 1997)) is jelzi az átmenet közelségét. (**Drozd-Rzoska és tsai. 2007b**).

Amennyiben sikerülne találni olyan rendszert, ahol ez az extrémum elérhető nyomáson helyezkedik el, úgy egy igen érdekes jelenségnek lehetnénk tanúi, mégpediglen a nyomás növelésével egy túlhűtött folyadék  $\rightarrow$  üveg  $\rightarrow$  túlhűtött folyadék szekvenciát láthatnánk. Ilyen szekvenciák néha előfordulnak, de eddig csak hőmérséklet-, illetve (keverékeknél) koncentrációváltozással lehetett őket elérni (Pham és tsai. 2002, Chen és tsai. 2002).

#### 3.6. Izotróp-nematikus átmenet nyomásfüggése

Folyadékkristályok közismert átmenete az izotróp-nematikus (I-N) átmenet, amikor a teljesen folyadék-szerkezetű (izotróp) rendszerben a hosszúkás molekulák hossztengelye egy adott irányba áll be. Ez a rendezettségnek egy eléggé kis foka, de később további átmenetek lehetnek, amelyek a tökéletesen rendezett kristályszerkezet felé vezetnek.

Kutatásaink során többször kíséreltük meg egyes ciano-bifenilek fázisátmeneteinek nyomásfüggését vizsgálni, ezekből a vizsgálatokból most egyet emelnék ki, az n-pentacianobifenil (5CB) I-N átmenetének nyomásfüggését (**Drozd-Rzoska és tsai. 2007b**). Mint korábban az üvegátmeneti hőmérsékleteknél megmutattuk (és rövidesen az olvadáspontgörbénél is megmutatjuk), a módosított Simon-Glatzel (mSG) egyenlet jól leírja a nyomásfüggést, képes jelezni az esetleges extrémumokat és kiterjeszthető negatív nyomásokra. Ez utóbbi azért fontos, mert ebben az esetben ténylegesen végeztünk kísérleteket negatív nyomáson; összesen csupán néhányi olyan kísérlet leírása található az irodalomban, ahol ilyen méréseket végeztek és ezekben a nyomás meghatározása vagy a fázisátmenet detektálása a miénknél jóval pontatlanabb volt (Manjuladevi és tsai. 2002, Ohde és tsai. 2008, Hiro és Wada 2012).

A mérések során a folyadékkristályt egy palack-alakú, vastag falú üvegcsőbe tettük, majd a hosszú nyakat a lehető legtávolabbi helyen folyékony nitrogénnel annyira lehűtöttük, hogy a folyadék megfagyott, dugó képződött. Ezzel egy Berthelot-csövet hoztunk létre (ld. az első függeléket a módszer pontos leírásáért). A nyak miatt a dugó lefele nem tudott elmozdulni, ezért negatív nyomáson a rendszer viszonylag jól zárt. A minta testét termosztátba helyeztük és hűteni kezdtük. Ekkor a folyadék megpróbált összehúzódni, de ezt az adhézió és a dugó miatt nem tudta megtenni, így a nyomása lecsökkent. Kompresszibilitási és hőtágulási adatokból extrapolálhattunk az aktuális nyomásra. Magának az extrapolációnak az adott nyomástartományban kb. 10-20% hibája van, de a fagyasztott dugó körüli térfogatváltozások (kismértékű elmozdulás, fagyás-olvadás) ezt tovább rontotta, így a nyomást mintegy 30-40% pontossággal tudtuk csak meghatározni. A hűtés közben mértük a folyadék statikus dielektromos permittivitását, ennek ugrása jelezte a fázisátmenetet (Drozd-Rzoska és tsai. 2000). Hasonlóképp határoztuk meg a fázisátmenet hőmérsékletét p>0 esetben a nyomást változtatva, de ekkor a mintatartók a mérésnél szokványos mintatartók voltak, ahol a nyomást és a hőmérsékletet külön lehetett változtatni (Drozd-Rzoska és tsai. 2000). A mért adatok és az illesztett görbe a 3.10. ábrán látható. Az illesztés alapján - akárcsak egyes üvegátmeneteknél - nagy nyomáson egy extrémum megjelenése várható.



3.10. ábra Izotróp-nematikus fázisátalakulási hőmérséklet nyomásfüggése n-pentil-cianobifenilben. A mért adatok -10 MPa negatív nyomásig terjednek (a nyomásmeghatározás hibája igen nagy, mintegy 50 %). Az mSG egyenlettel (3.9) illesztett függés egy extrémumot jelez 950 MPa környékén; ennek megléte lehetővé tenné a nyomás változtatásával az  $I \rightarrow N \rightarrow I$  szekvencia megjelenését.

#### 3.7. Olvadás/fagyásponti görbék nyomásfüggése

Az eddigi két görbétől (üvegesedési és izotróp-nematikus átmenet) eltérően az eddig mért fagyáspont<sup>12</sup>-görbék nyomásfüggése változatos képet mutat; néha a hőmérséklet nő a nyomással, néha csökken, néha pedig extrémuma van. A 3.11. ábrán a perovszkit (a), nátrium (b), germánium (c) és szelén olvadáspont-görbéi láthatók (a szelén esetében az üvegesedési

<sup>&</sup>lt;sup>12</sup> A mi tárgyalásunkban nem kell különbséget tenni az olvadáspont és fagyáspont között, a két kifejezést szinonimaként használjuk.

görbét is feltüntettük; itt a két görbe együttfutása jelzi, hogy az utóbbinál is várható extrémum). A kísérleti eredmények különböző irodalmi forrásokból származnak (Caprion és Schobert 2002, Eisenberg 1963, Katayama és tsai. 2000, Kechin 1995, Kechin 2001, Tanaka 1984, Togoya 1997, Wang 1999). A perovszkit esetében jól látható hogy a mért olvadáspont monoton nő a nyomással, de a nagynyomású görbület egy – nem is túl távol elhelyezkedő – extrémum létére utal. A nátriumnál ez az extrémum már ismert, az illesztett görbe szerint 25(±5) GPa körül van. A germánium olvadáspont-görbéjének anomlási viselkedése régóta ismert. Ennek az anomális viselkedésnek az oka a -320 MPa-n rejtőzködő extrémum lehet, amit a korábbi leírások nem tudtak kimutatni. A szelén esetében az olvadáspont-görbe extrémuma ugyancsak jól látható; az üvegesedési görbéé nem, de mindkettő független mSG illesztése után jól látható, hogy a várt extrémum – az üvegekről szóló 3.5. alfejezetben említett "ökölszabály"-nak megfelelően – körülbelül azonos nyomáson lehet.



3.11. ábra: A perovszkit (a), nátrium (b), germánium (c) és szelén (d) olvadáspont-görbéinek nyomásfüggése mSG egyenlettel (3.9.) illesztve. A szelén esetében az üvegesedési görbét is feltüntettük. Mindegyik esetben jól látható a mérsékelt pozitív nyomáson, magas pozitív nyomáson vagy negatív nyomáson elhelyezkedő extrémum; amennyiben ez negatív nyomáson helyezkedik el, akkor az olvadáspont nyomásfüggése a légköri nyomás környékén anomálisnak tűnik.

Megállapítható, hogy az olvadáspont-görbe általában nem monoton (hasonlóképp az üvegesedési és az izotróp-nematikus fázisátmeneti görbékhez), van rajta egy extrémum. Az "anomális" (dT/dp<0) viselkedés így annak tulajdonítható, hogy ez az extrémum általában p<0 értéken helyezkedik el (**Drozd-Rzoska és tsai. 2007b**). A p<0 tartományra való kiterjeszthetőséget elméletileg már több anyagnál is bizonyították, így egyes jégmodelleknék -4 GPa-ig, alumíniumnál, cinknél és ötvözeteiknél -1 GPa-ig kiszámolták a fagyáspont-görbét (Kosyakov és Shestakov 2001, Shih és Stroud 1985); a kísérletek még nagyon messze vannak ezektől az értékektől, kontrolált körülmények között legfeljebb pár MPa negatív nyomásig lehet eljutni (Hudson 1906, Henderson és Speedy 1987, Pawlak és Piorkowska 1999, Skripov és Faizullin 2006, Barrow és tsai. 2012).

#### 3.8. Az olvadáspont-görbe alakja és a hipotetikus folyadék-folyadék fázisátmenet léte

Köztudott, hogy míg egy anyag többfajta szilárd módosulatban is létezhet (mint pl. a szén esetében a grafit és gyémánt, a víznél a számtalan jég-módosulat, stb.), addig a fluidfázisoknál általában csak egyfajta folyadék és egyfajta gáz a megszokott. Az utóbbi években viszont – leginkább a víz anomális viselkedésének magyarázhatósága miatt – egyre gyakrabban vetődik fel, hogy a korábban csupán egzotikumként ismert második folyadékfázisok talán nem is olyan ritkák. A jelenlegi elméletek és közvetett (gyakran nagyon-nagyon közvetett) kísérleti eredmények szerint a víznek az általunk ismert normál folyadék változatán kívül van egy sűrűbb folyadék módosulata is; ezt azért nem látjuk, mert a víz megfagy, mielőtt ez a fázis kialakulhatna (Mishima és Stanley 1998, Debenedetti 1998, Mishima 2000, Oliveira és tsai. 2008).

Az egyik "közvetett" bizonyíték arra, hogy más anyagoknál is előfordul ilyen második folyadékfázis, az olvadáspont-görbék törése. Egyes anyagoknál valóban találtak különböző folyadék-fázisokat, ilyenek pl. a szelén (Brazhkin és tsai. 1999, Brazhkin és Lyapin 2003, Brazhkin 2008) vagy foszfor (Katayama és tsai. 2000, Monaco és tsai. 2003). Ezek a fázisok az olvadáspont-görbe folyadék-oldalán helyezkednek el és a köztük lévő fázishatár becsatlakozik az olvadáspont-görbébe. A 3.12/a ábrán a szelén, a 3.12/b ábrán a foszfor fázisdiagramjának vonatkozó részei láthatók. Az olvadáspont-görbe két szakaszra oszlik; a másik fázisátmeneti határvonal becsatlakozásánál megtörik és a törés előtti és utáni részt egy monoton függvénnyel (lehet lineáris, kvadratikus vagy eredeti SG-típusú) illesztik. Az ábrák alapján úgy tűnik, hogy a töréspontok és az új fázishatárok összetartoznak; egyik léte jelzi a másikét (Mukherjee és Boehler 2007).



3.12. ábra: A szelén (bal) és a foszfor (jobb) olvadáspont-görbéje (folytonos vonal) és a két folyadékfázis határa (szaggatott vonal). Az olvadáspont-görbéknél törést feltételeztek abban a pontban, ahol a folyadékfázisokat elválasztó határ becsatlakozik.

Hasonló töréseket találtak más anyagoknál is, mint pl. a szén (Togaya 1997) és nitrogén (Mukherjee és Boehler 2007); bár ezeknél a második folyadékfázisokat nem találták meg, de a töréspontok jelenlétéből valószínűsítették a létüket. A 3.13. ábrán ezeknek az anyagoknak az olvadáspont-görbéi láthatók, a töréspont felett és alatt két monoton részre bontva és így illesztve.



3.13. ábra: A nitrogén (bal) és szén (jobb) olvadáspont-görbéje. Az olvadáspont-görbéknél törést feltételeztek és a feltételezett töréspontot a folyadék-folyadék fázis jelenlétének tulajdonították (Imre és Rzoska 2010a).



3.14. ábra: A szelén (a,e) a foszfor (b,f), nitrogén (c,g) és szén (d,h) olvadáspont-görbéje, törésponttal, illetve töréspont nélkül, a 3.9. mSG egyenlettel illesztve. Láthatjuk, hogy a mért adatok hibán belül illeszthetők egy folytonos, töréspont nélküli függvénnyel, így a nitrogén és szén esetében a mért adatokban semmi sem utal arra, hogy létezne egy második folyadékfázis.

anyag	$T_0$	$P_0$	π	b	С
szelén	291,5	-0.56	0,60	1,47	13,8
foszfor	701,3	0,37	0,04	8,45	14,9
nitrogén	3,1	2,77	1,61	0,38	18,2
szén	21,6	-43,4	67,3	0,02	2,7

3.1. táblázat: A 3.14. ábránál használt mSG illesztések (3.9. egyenlet) paraméterei.

Véleményünk szerint a töréspontokat a kutatók gyakran csak beleképzelik az adathalmazba. Az általunk használt mSG egyenlettel illesztve a fenti adatokat, jól látható, hogy a mért pontok megfelelően illeszthetők egy folytonos görbével (3.9. egyenlet), így a második folyadékfázis létét indikáló töréspont valószínűleg nem is létezik. A 3.14. ábrán a második oszlopban az eredeti szerzők által illesztett adatokat mutatjuk<sup>13</sup>, ahol az illesztéssel ráerőltették a töréspontot az adathalmazra; az első oszlopban a mi modellünkkel illesztettük ugyanezeket az adatokat, az illesztési paraméterek a 3.1. táblázatban találhatók. Ekkor a töréspontoknak nyoma sincs, az illesztés viszont hibahatáron belül leírja a mért adatokat. Nem vonjuk kétségbe, hogy egy második folyadékfázis léte kimérhető nyomot hagyhat az olvadáspont-görbén (azaz ha van második folyadékfázis, akkor valószínűleg van töréspont), de a vizsgálataink alapján egyes szerzők akkor is vélelmeznek ilyen nyomot, amikor az talán nem is létezik (**Imre és Rzoska 2010a**, *Imre és Rzoska 2010b*).

### 3.9. Összefoglalás

Ebben a fejezetben egy rövid áttekintést adtam a szilárd anyagok stabilitásáról és a negatív nyomás szilárd testekre gyakorolt hatásáról. Ezek után bemutattam azokat a kutatásainkat, amelyekben megvizsgáltuk egyes, a rendezetlen normál folyadékokat rendezettebbé és/vagy szilárdabbá tevő átmenetek nyomásfüggését.

- Megmutattuk, hogy bár a folyadékoknál alkalmazott stabilitási kritériumok nem alkalmazhatók egy az egyben a szilárd anyagokra, mindazonáltal a szilárd anyagok törése, szakítása sok esetben rokonítható a folyadékok-beli heterogén vagy homogén nukleációval (Imre és tsai. 2008a, Imre és tsai. 2008b)
- Az üvegesedési nyomás és hőmérséklet meghatározására bevezettünk két félempirikus egyenletet, amelyekkel a *p*-*T* síkbeli üvegesedési görbén kívül a

<sup>&</sup>lt;sup>13</sup> Ezen az ábrán megismételjük a 3.12. és 3.13. ábrákat, ennek oka a jobb összehasonlíthatóság.

vizsgált folyadék stabilitási határa is megbecsülhető (Drozd-Rzoska és tsai. 2007a, Drozd-Rzoska és tsai. 2008).

- Egy új félempirikus egyenletet javasoltunk, amely képes leírni a *p-T* térben az üvegesedési, izotróp-nematikus és olvadáspont-görbéket még olyan esetekben is, amelyekben ezek anomálisan viselkednek, valamint kiterjeszthető *p*<0 nyomásokra is (folyadékkristályoknál a kiterjeszthetőséget kísérlettel is demonstráltuk) (Drozd-Rzoska és tsai. 2007a, Drozd-Rzoska és tsai. 2007b, Drozd-Rzoska és tsai. 2008)</li>
- A fenti egyenlet segítségével megmutattuk, hogy egyes anyagoknál az olvadáspont nyomásfüggését leíró görbéken talált "törés" nem mindig valós, így nem feltétlenül jelzi egy második folyadékfázis létét (Imre és Rzoska 2010).

#### 4. Folyadék-folyadék fázisátmenet két- és többkomponensű rendszerekben

Amennyiben egy egykomponensű folyadék hőmérsékletét folyamatosan emeljük vagy nyomását folyamatosan csökkentjük, akkor előbb-utóbb – hacsak a hőmérsékletemelés nem okoz kémiai reakciót – elérünk egy határt, ahol megtörténik a folyadék-gőz fázisátmenet. Amennyiben a folyadékunk két- vagy többkomponensű, akkor a helyzet változhat. Hőmérséklet- vagy nyomásváltoztatás hatására felléphet egy folyadék-folyadék fázisátmenet is, amelyben a korábban homogén folyadék két, különböző összetételű folyadékfázisra esik szét. Természetesen ezekben a rendszerekben is létezik a folyadék-gőz fázisátmenet, sőt – amennyiben a folyadék fölött van hely a gőztérnek – az egyensúlyi állapotban ekkor folyadékfolyadék-gőz egyensúly lesz.

Ebben a fejezetben a két- és többkomponensű folyadékok folyadék-folyadék fázisátmenetével foglalkozunk. A kutatások leginkább a fázisátmenet nyomásfüggésére koncentráltak. Olyan eseteket is vizsgáltunk, amikor a folyadék-folyadék fázisátmenet olyan körülmények közt következett be, amikor a rendszer már metastabil volt a folyadék-gőz fázisátmenetre; ezekhez a vizsgálatokhoz kidolgoztunk néhány módszert a folyadék-folyadék fázisátmenetek negatív nyomáson való vizsgálatához.

A vizsgált rendszerek kevés kivétellel makromolekulák (polimerek) oldatai vagy elegyei voltak. Ennek oka az volt, hogy így volt még egy, majdnem folytonos változónk (a moltömeg), amellyel a vizsgálandó jelenséget a számunkra elérhető hőmérséklet- és nyomástartományba hozhattuk, miközben a rendszer fizikailag és kémiailag csupán kis mértékben változik. Bár a fő célunk nem az volt, hogy polimeroldatok és elegyek tulajdonságait vizsgáljuk, de gyakran kaptunk olyan eredményeket (pl. az oldhatóság hőmérsékletek moltömegfüggésének korrelációját a Hansen-féle oldhatósági paraméterekkel (**Imre és Van Hook 1996a**) vagy a polidiszperz polimerek "elegyedési szigeteit" (**Imre és tsai. 2002a, Imre 2003a**)), amelyek a polimerfizika és polimerkémia területén is hasznosak lehetnek; röviden ezekkel is foglalkozom.

#### 4.1. Makromolekulás oldatok elegyedési tulajdonságai

A vizsgálatainkban leggyakrabban szereplő makromolekula az egyik legismertebb lineáris homopolimer, a polisztirol volt. Bár a polisztirol (a nagyon rövid oligomerjeit kivéve) szoba-hőmérsékleten szilárd, oldószerben feloldva mégis képes folyadék-folyadék fázisátmenetet mutatni. A későbbiek megértéséhez szükséges, hogy áttekintsük a polimer-rendszereknél előforduló fázisdagrammokat (Koningsveld és tsai. 2001).



koncentráció

4.1. ábra: Egy polisztirol/oldószer rendszer tipikus elegyedési diagramja koncentrációhőmérséklet vagy koncentráció-nyomás térben. A különböző görbék az egy- és kétfázisú állapotokat választják el (részletesen ld. a szövegben).

A 4.1. ábrán egy polisztirol/oldószer (pl. ciklohexán vagy aceton) rendszer sematikus elegyedési<sup>14</sup> diagramja látható. Alacsony moltömegű polisztirolt acetonban vagy ciklohexánban feloldva szobahőmérsékleten homogén oldatot kapunk, a hőmérsékletet emelve vagy csökkentve viszont az oldat szétesik két folyadékfázisra. A kezdetben átlátszó oldat előbb opálossá válik a keletkező másodfázis cseppjeitől - mint a jól összerázott olaj-víz keverék - majd egy idő után ezek a cseppek összeállnak és kialakul két, egymástól éles határfelülettel elválasztott folyadékfázis, amelyek összetétele különböző lesz. A szétválást gyakran jelölik cp-vel, az angol "cloud point" kifejezésből, a teljes görbét pedig cp görbének is nevezik. A kezdeti elegyedési határokat (cp görbét) a 4.1. ábrán a legfelső és legalsó, folytonos vonal jelöli. Az ezek közti tartományban a rendszer homogén, ezek alatt/felett kétfázisú. A polimer moltömegét (azaz a molekulák hosszát) növelve az elegyedési határ helyzete változik, nagyobb moltömegnél egymás felé mozdulnak (4.1. ábra, szaggatott vonalak). Egyes oldószerek (pl. polisztirol esetén a ciklohexán) tetszőleges lánchosszúságú molekulát is képesek feloldani, így ezeknél az alsó és felső elegyedési határ közt mindig marad egy térrész, ahol homogén elegyet kapunk. Más oldószereknél (pl. aceton) viszont az alsó és felső határ egy bizonyos moltömegnél összeér (polisztirol/aceton esetben ez kb. 22 kg/mol esetén történik meg (Imre és Van Hook 1996a)), ezen móltömeg felett homogén rendszert már csak nagyon kis vagy nagyon nagy polisztirol koncentrációnál kaphatunk; közbülső esetekben a rendszer kétfázisú marad, az elegyedési diagram felveszi az ú.n. "óraüveg" alakot (4.1. ábra, pontozott vonalak).

<sup>&</sup>lt;sup>14</sup> Az oldhatóság/oldhatatlanság kifejezéseket inkább akkor használják, amikor a szilárd polimer beoldódik/kiválik a rendszerből. A folyadék-folyadék fázisátmeneteknél inkább az elegyedés a megfelelő kifejezés, bár az angol nyelvű szakirodalomban keverve használják a *solubility* és *miscibility* kifejezéseket.

Míg a polimerek egy részére igaz a fenti sematikus ábra, addig bizonyos polimeroldószer rendszerek (pl. polietilénglikol+víz) másképp viselkednek, a 4.1. ábrán a fázisdiagramjuk egy, a moltömeggel növekvő nagyságú zárt görbe lenne. Az első csoporthoz tartozó rendszereket gyakran gyengén kölcsönható, a másodikhoz tartozókat erősen kölcsönható rendszereknek nevezik (ld. pl. Dadmun és tsai. 2001), bár ez az "erős" kölcsönhatás zömmel csak a hidrogénhíd kötést jelenti. A dolgozatban az első csoportban szereplő rendszerekről lesz szó, így a másodikkal a továbbiakban nem, vagy csak szórványosan foglalkozunk.



4.2. ábra: Az UCST és LCST moltömeg függésének sematikus ábrája: ú.n. az egyszerűsített Shultz-Flory diagram különböző típusú oldószerek és/vagy polimer moltömegek esetén (ld. a szövegben). A felső és alsó végtelen tengelymetszetek а hosszú polimerlánchoz tartozó ú.n. theta hőmérsékletek reciprokai.

Visszatérve az első ábrára (4.1.), láthatjuk, hogy a folytonos és szaggatott görbepároknak maximuma és minimuma van. Ezek az extrémumok kritikus pontok. Amennyiben az y tengely a hőmérséklet (a nyomás pedig konstans), akkor az alsó (lévén egy görbe legtetején) az UCST (Upper Critical Solution Temperature), míg az felső az LCST (Lower Critical Solution Temperature) nevet kapta. Ritkábban használják ezek nyomásos megfelelőit (UCSP, LCSP) is; ezeket akkor kapjuk, ha az y tengely a nyomás. Az ezekhez a pontokhoz tartozó polimerkoncentrációt kritikus koncentrációnak nevezik. A kritikus koncentráció a lánchosszal exponenciálisan csökken; az exponens tényleges értéke még nem teljesen tisztázott (Yelash és tsai. 2003). Az állandó (általában atmoszférikus) nyomáson vett UCST és LCST moltömeg-függését ábrázolva a 4.2. ábrán látható képet kapjuk; ahol M a moltömeg, T a hőmérséklet. Ez az ú.n. egyszerűsített Shultz-Flory (SF) diagram (Koningsveld és tsai. 2001). Az eredeti SF diagramnál az x tengelyen szerepel még egy hozzáadott 1/M-es korrekció, de  $M \rightarrow \infty$  esetben ennek a tagnak a járuléka elhanyagolható, így nincs jelentősége. Egyes rendszereknél (pl. polisztirol+ciklohexán esetén) a mért adatokat  $M \rightarrow \infty$  esetre extrapolálva megkapjuk az ú.n. theta-hőmérsékleteket; másoknál (pl. polisztirol/aceton) a pontozott görbéhez hasonló függést kapunk.



Az UCST és LCST nemcsak a moltömegtől, de a nyomástól is függ; számunkra itt válik érdekessé a probléma. A téma kutatásával foglalkozó több mint fél évszázad alatt a 4.3. ábrán látható UCST és LCST nyomásfüggéseket találták az ú.n. gyengén kölcsönható polimer/oldószer rendszerekben (**Imre és tsai. 1999a**)<sup>15</sup>.

A következő fejezetben bemutatjuk, hogyan kerestük meg az ilyen polimer-oldat rendszereknek az általános nyomásfüggését.

#### 4.2. Az UCST és LCST általános nyomásfüggése – hőmérséklet-jellegű gondok

Legegyszerűbb dolgunk (a 4.3. ábrán vett jelöléseket használva) az "a", "f" és "c" esetekkel van. Az "a" esetben – ami egy igen gyakran észlelt eset – csupán az elegyedési görbe egy ága, az UCST látható, amely csökkenő hőmérséklet mellett monoton növekvő nyomást mutat). Ez esetben az LCST hiánya szinte kivétel nélkül magyarázható azzal, hogy az LCST görbéhez tartozó hőmérsékletek általában nagyon magasak<sup>16</sup>, gyakran a vizsgált polimer már degradálódik. Ilyen pl. a polisztirol/transz-dekalin rendszer (Konno és tsai. 1975,

<sup>&</sup>lt;sup>15</sup> Az ábrára tekintve a klasszikus keleti mese juthat eszünkbe, amikor három (vagy egyes változatokban négy) vak ember egy elefántot tapogat, majd elmesélik, milyen is ez az állat. Az első szerint (aki a fülét tapogatta) durva és lapos, a második szerint hosszú és üreges (ormány), a harmadik szerint vastag (láb), a negyedik szerint sima és kemény (agyar). Bár mindnyájan igazat mondtak, mégsem derült ki, milyen is az elefánt.

<sup>&</sup>lt;sup>16</sup> Kissé prózaibb ok, hogy sok kísérletben vizes termosztátot használtak a vizsgálatokhoz, amellyel pontosan és biztonságosan nem nagyon lehet 90 Celsius fölé menni.

**Imre és Van Hook 1996a**), ahol az UCST nem sokkal szobahőmérséklet alatt fekszik, míg az LCST más, indirekt mérésekből becsülve létezik ugyan, de 630 K felett található. Hasonlóképp az "f" eset – amiben csak az LCST látható – léte magyarázható azzal, hogy az ilyen viselkedést mutató rendszereknél az UCST hőmérséklete túl alacsony, alatta van az aktuális kísérletben elérhető legalacsonyabb hőmérsékletnek, vagy az oldat fagyáspontjának. Ilyen például a polisztirol/toluol eset, amikor az LCST kimérhető – bár ehhez versenyt kell futni a degradációval, ugyanis legalább 550 K-ig el kell mennünk, míg az UCST hosszú polimerláncoknál sem jön 160 K fölé (Fox és Flory 1951, Saeki és tsai. 1973, Imre és Van Hook 1996a). Ilyen alacsony hőmérséklet eléréséhez speciális termosztát kell, ami – főképp a kutatás fénykorának számító ötvenes-hetvenes években – a legtöbb polimer laboratóriumban nem volt elérhető. Ezek alapján az "a" és "f" esetek besorolhatók a "c" esetbe. Hasonlóan járhatunk el a jóval ritkábban észlelt "b" esettel (egyedül álló, monoton növekvő UCST); ez az "f" esettel együtt besorolható a "d" esethez. Ezek után már csak négy típus ("c", "d", "e" és "g") maradnak.

### 4.3. Az UCST meredeksége és görbülete – nyomás-jellegű gondok

A 4.3. ábrán ismertetett esetek többségében a magában álló UCST a hőmérséklet változásával monoton változik (növekszik vagy csökken), egy kivételt láthatunk, az "e" esetet. Ebben az esetben a görbének egy extrémuma van, kezdetben negatív meredekségű, majd egy minimum hőmérsékletet elérve pozitív meredekségűvé válik. Ha ezt a görbét együtt vizsgáljuk az "a" (monoton csökkenő) és "b" (monoton növekvő) típusú UCST-vel, könnyen beláthatjuk, hogy a három eset egyesíthető lenne egy speciális (dupla kritikus vagy hiperkritikus) pont bevezetésével. Amennyiben ez a pont az aktuális kísérletben elérhetetlenül magas nyomáson van, akkor az "a" esetet észleljük, ha a kísérletileg elérhető nyomástartományban, akkor az "e"-t, míg ha negatív nyomáson (pontosabban az aktuális oldat gőznyomása alatt, azaz a folyadék-gőz fázisátmenet szempontjából metastabil állapotban), akkor a "b"-t.

Mivel a pozitív meredekségű UCST viszonylag gyakoribb a polimer/polimer keverékeknél, mint a polimer/oldószer rendszereknél, ezért egy olyan rendszeren lehet legjobban demonstrálni a három görbetípus egységét, amely átmenet az oldatok és polimerelegyek között (**Imre és tsai. 2001**). A vizsgálatainkban a polimer szerepét különféle lineáris alkánok (oligo-etilének), míg az "oldószer" szerepét egy rövid lánchosszú oligosztirol játszották. Az alkánok a következők voltak: oktán, dekán, dodekán és tetradekán (C8, C10, C12 és C14-ként jelöljük őket a továbbiakban), míg az oligosztirén egy 1,241 kg/mol

moltömegű, 1.07 polidiszperzitású<sup>17</sup> minta volt, ezeket a párokat úgy választottuk ki, hogy a vizsgálni kívánt görbék ne lépjenek ki az általunk elérhető nyomás- és hőmérséklettartományból (*Imre és tsai. 2003d*). A lánchossz mellett (*Chang és tsai. 2004a*) a láncot lezáró csoportok (*Imre és Van Hook 2000*), illetve a lineáris gerincre helyezett elágazások hatását is megvizsgáltuk (*Imre és Van Hook 2001*), hogy az optimális rendszert tudjuk kiválasztani. A kritikus koncentrációt különböző összetételű oldatok szétválási hőmérsékletének mérésével határoztuk meg atmoszférikus nyomáson. Ezek után a kritikus koncentrációjú homogén elegyeket ablakokkal ellátott, termosztált, változtatható nyomású és hőmérsékletű mérőcellába helyeztük. A mérést mindig a homogén, egykomponensű régióból indítottuk, ekkor az oldat átlátszó volt. A vizsgált rendszertől függően állandó hőmérséklet mellett a nyomást, vagy állandó nyomás mellett a hőmérsékletet változtatva közelítettük meg a fázisátmenetet a kvarc vagy üvegablakokkal ellátott dugatyús acélcellákban. Ennek jele a hirtelen lecsökkenő átmenő fényintenzitás, illetve a vele egyszerre bekövetkező szórt fényintenzitás növekedése jelezte; ezek mérésére kisintenzitású lézert és megfelelő fotodetektorokat használtunk. A kapott eredmények a 4.4/a, ábrán láthatók.



4.4. ábra: a (bal): Az UCST nyomásfüggése négy különböző oligosztirol/alkán rendszerben. A szürke nyíl az extrémum hozzávetőleges mozgását mutatja. b (jobb): Az extrémum (hiperkritikus pont) nyomásának moltömegfüggése (Imre és tsai. 2001).

Láthatjuk, hogy a legrövidebb lineáris alkán (oktán) esetén az extrémum kb. 60 MPa-n helyezkedik el, így ha nem tudunk eljutni eddig a nyomásig, "a" típusú UCST-t láthatunk. Dekán és dodekán esetében az extrémum lejjebb csúszik, ekkor viszonylag könnyű kimérni az

 $<sup>^{17}</sup>$  A láncmolekulák szintézisekor nem csak egy adott lánchosszúságú keletkezik, hanem egy viszonylag széles eloszlású csoport. Ezeket lehet frakcionálni, ekkor ez az eloszlás egyre keskenyedik. A megadott polidiszperzitás ( $M_w/M_n$ ) egy viszonylag szűk eloszlásnak felel meg.  $M_W$  és  $M_n$  az ú.n. tömeg- és számátlagolt átlagos moltömeg (ld. pl. Koningsveld és tsai. 2001).
"e" típust. Végezetül tetradekán esetén az extrémum a metastabil tartományba csúszik, ezt általában nem tudják elérni a kísérletekben, így ez esetben "b" típusúnak látszik a rendszer.



4.5. ábra: A theta hőmérsékletet mutató polisztirol/oldószer (vagy általánosabban gyengén kölcsönható lineáris polimer/oldószer) rendszerek kritikus hőmérsékleteinek (UCST és LCST) általános nyomásfüggése.

A fenti példákból látható, hogy az "a" és "b" típusok csupán az extrémum helyében különböznek az "e" típustól. Így az ebben és az előző fejezetben kapottak alapján felvázolhatunk egy "majdnem teljes" általános nyomásfüggést, amivel minden ismert, theta hőmérséklettel (azaz a végtelen lánchosszú polimerhez tartozó UCST-vel és LCST-vel) rendelkező polisztirol/oldószer (illetve más gyengén kölcsönható lineáris polimer/oldószer) rendszeren mért eredmény leírható; ez a 4.5. ábrán látható.

### 4.4. UCST és LCST – egy görbe vagy két görbe?

Az UCST és LCST pontokat vagy görbéket (hőmérséklet-nyomás térben görbék, összetétel-hőmérséklet térben pontok) gyakran magyarázták egymástól független, külön elméletekkel (ld. pl. Koningsveld és tsai. 2001, 9.7. fejezet). Ezért sokáig nem is vetődött fel, hogy ez a két görbe esetleg nem is kettő, hanem csupán egy, dacára annak, hogy egyes rendszereknél (pl. polisztirol/aceton, polisztirol/etil-formiát, polisztirol/alkánok) a moltömeget változtatva könnyen kaphattunk a 4.3. ábrán használt jelölések szerinti "c" és "g" típusú nyomásfüggést Míg az elsőnél az UCST és LCST látszólag különállók voltak, a második esetben egy folytonos görbe két oldalágává váltak.

A 4.6. ábrán a polisztorol/etil-formiát rendszeren végzett mérések eredményei láthatók. 400 kg/mol moltömegű polisztorol esetén az UCST és LCST tisztán láthatóan egy görbévé válnak, 22 kg/mol esetén egyértelműen két görbévé esnek szét a p>0 tartományban, míg 65 kg/mol esetén két olyan görbévé esnek szét, amelyek majdnem összeérnek, azaz a "c" és "g" típus közti átmeneti állapotot láthatunk (**Imre és Van Hook 1997**).



4.6. ábra: Polisztirol/etil-formiát rendszer oldhatósági diagramja. Tisztán látható hogy kis moltömegnél a rendszer "c", nagy moltömegnél "g" típusú (Imre és Van Hook 1997).

4.7. ábra: Az UCST és LCST hipotetikus kiterjesztése a metastabil folyadéktartományba; 1 és 2 az egyfázisú, illetve kétfázisú régiót jelzi.

Bár a 4.6. ábrán jól látható hogy a két típus ("c" és "g") közt nincs éles határ, ahhoz hogy belássuk, hogy az LCST és UCST mindig egy görbe, azt kellene megmutatni, hogy még a virtuálisan szétváló ("c" típusú) ágak esetén is összekapcsolhatók, ha az oldhatósági diagramot kiterjesztjük a p<p<sub>vap</sub> régióra, mint ez a 4.7. ábrán látható. Mivel polimeroldatoknál és elegyeknél a gőznyomás általában igen alacsony – főképp az UCST-het tartozó hőmérsékleteknél - ezért előfordul az irodalomban (és ebben a disszertációban is), hogy a folyadék-gőz metastabilitás feltételeként p<p<sub>vap</sub> helyett a p<0 értékeket használjuk.

A folyadék-folyadék fázisátmeneti görbe kiterjesztésének gondolata először az ötvenes- hatvanas években merült fel erősen kölcsönható rendszereknél (Timmermans és Lewin 1953, Schneider 1966, Schneider 1972), majd a hetvenes években gyengén kölcsönható polimer oldatoknál (Wolf és Blaum 1976), de a várható kísérleti nehézségek miatt senki sem vágott bele a tényleges vizsgálatokba. Így először is ki kellett fejlesztenünk azokat a módszereket, amelyekkel közvetve vagy közvetlenül detektálhatunk folyadékfolyadék fázisátmeneteket negatív nyomáson; ezekről szólnak a következő részek.

#### 4.5. Folyadék-folyadék fázisátmenet negatív nyomáson – közvetlen mérések

Mivel a folyadék-folyadék fázisátmenet optikailag – akár puszta szemmel is – könnyen detektálható, ezért olyan módszert kerestünk, amelyben a használt cella részben vagy egészben átlátszó. Több próba után a lánggal leforrasztott Berthelot-csöves módszert választottuk (Imre és Van Hook 1994, Imre és Van Hook 1997, Imre és Van Hook 1998a, Imre és Van Hook 1998b, Imre 2000, Imre 2003b, Imre és tsai. 2004b; ld. még a 8. fejezetet). A méréshez a mintákat egy alul zárt, felül szűkített nyakú (palack-szerű), vastag falú üvegcsőbe (továbbiakban kapilláris) raktuk. A cső általában 3 mm vastag falú, 3 mm belső átmérőjű és (a szűkítésig) kb. 10-15 cm hosszú volt. Még a szűkítés előtt a már zárt aljú kapillárisba helyeztünk egy keverőt; a keverők üvegbe forrasztott vasdarabkák voltak. A homogén oldatot fecskendővel juttattuk a kapilláris belsejébe, ügyelve arra, hogy a folyadékszint legalább a szűkítés aljáig érjen. Ezután a kapilláris nyitott tetejét vákuumszivattyúhoz kötöttük és a kapillárist szúró gázlánggal, nem sokkal az eredeti folyadékszint felett lezártuk. A párolgás megelőzésére (ez koncentráció-változással is járt volna) az oldatot közben hűtöttük; a legjobb eredményeket akkor értük el, ha lezárás közben folyékony nitrogénben megfagyasztottuk. Ezután a már zárt kapillárist szobahőmérsékletre melegítettük és (amennyiben a hűtés fázisátmenetet és szeparációt okozott), mágneses keverővel kevertük. Ekkor a kapillárisokat nagyrészt folyadék (a mérendő oldat), jóval kisebb részben az oldószer gőze töltötte ki, ez utóbbi egy kis buborékot alkotott. Ez a helyzet látható a 4.8/a és d ábrák második kapillárisain. Ekkor az oldat hőmérséklete megegyezett a szobahőmérséklettel, a nyomása az oldat gőznyomásával (4.8/b,c ábrák, 2. pont). A későbbiekben csak azokat a mintákat tudtuk használni, amelyeknél ez a pont a homogén (egyfázisú) tartományba esett, ez behatárolta a módszer alkalmazhatóságát.

Ezek után a kapillárist melegíteni kezdtük; a melegítés hatására a nyomás is növekedett. Ennek oka az volt, hogy az üvegkapilláris hőtágulása jóval kisebb volt, mint a vizsgált oldaté; egyes számításokban a kapilláris térfogatváltozását nullának is vehettük, így gyakran állandó térfogatú (izokor) közelítést használtunk. Amíg makroszkópikus buborék volt a rendszerben, a nyomás megegyezett az aktuális hőmérséklethez tartozó gőznyomással. A buborék egy, az adott mintára jellemző hőmérsékleten tűnt el, ezt  $T_f$ -fel jelöltük, ahol az "f" index a "filling"-et, azaz megtöltést jelölte; ezt az állapotot a 4.8. ábrán a 3. pont, illetve a harmadik kapilláris jelöli. A buborék teljes eltűnését ciklikus melegítéssel-hűtéssel ellenőriztük. Amennyiben nem tűnt el teljesen, úgy hűtés hatására újra látható nagyságúvá válto-



4.8. ábra: Folyadék-folyadék fázisátmenet detektálása negatív nyomáson, Berthelot-csőben (a,d). A "b" és "c" ábrákon a minta hőmérsékletének és nyomásának változása látható. Amennyiben a negatív nyomású szakasz metsz egy fázisátmeneti görbét (c), akkor az oldat opálossá válik (d), míg ha nem metszi és nincs fázisátmenet, akkor semmilyen változás nem látszik, csak a hűtés hatására bekövetkező kavitáció. A részletes magyarázatot lásd a szövegben.

zott.  $T_f$  elérése után további melegítés hatására a nyomás ugrásszerű növekedésnek indult (4. pont, illetve a negyedik kapillárisok). Az állandó térfogathoz tartozó hőmérséklet-függő dP/dT értéket külön mérésben határoztuk meg és a legtöbb vizsgált rendszernél néhány bar/K volt. Nulladik közelítésként – esetleg nagyságrendi becslésre - az oldószer izobár kompresszibilitásának és köbös hőtágulási együtthatójának a hányadosa is használható. A hőmérséklet kezdeti kisfokú emelésére mindenképp szükség volt, ezzel tüntettük el az üvegfal mikroszkópikus repedéseiben meglapuló és görbült folyadék-gőz határfelületek két oldalán levő nyomáskülönbségnek megfelelő Laplace-nyomással stabilizálódott, onnan ki nem szedhető mikrobuborékokat. Amennyiben viszont a hőmérséklet-növekedés túl nagy volt, a keletkező nyomás széttörte a cellát (Pyrex üvegnél a fent megadott méretekkel 5-10 MPa nyomást bírtak ki a kapillárisok) és az egész addigi munka kárba veszett.

A következő lépésben lehűtöttük a rendszert, eközben újra áthaladtunk a 3. ponton, majd a gőznyomás alá jutva abba a régióba léptünk, ahol az oldat metastabillá vált a folyadékgőz fázisátmenetre, azaz bármely pillanatban buborék képződhetett benne (4.8/a ábra, hatodik kapilláris, 4.4/b ábra, 5. pont). Ez a mérések java részénél meg is történt, még mielőtt a nyomás elég alacsony lett volna ahhoz, hogy elérjük a folyadék-folyadék fázisátmeneti görbe negatív nyomáson rejtőző részét (4.8/a,b ábrák). Amennyiben viszont az oldat képes metastabil állapotban maradni, akkor lehetőség volt arra, hogy a kvázi-izokor metssze a fázisátmeneti görbét (4.8/c ábra, cp pont). Ekkor a korábban teljesen átlátszó oldat tej-szerűvé vált (4.8/d ábra, hatodik kapilláris). Az átmenet hőmérsékletéből ( $T_{cp}$ ), a kapilláris megtelési hőmérsékletéből ( $T_f$ ) és a mért dP/dT értékből<sup>18</sup> kiszámíthattuk a fázisátmenet nyomását ( $p_{cp}$ ). Ha a hűtést folytattuk előbb-utóbb buborékok keletkeztek (4.8/c-d ábrák, 5. pont és 7. kapilláris), ekkor a rendszer nyomása egy majdnem izoterm ugrással visszaugrott az egyensúlyi gőznyomásgörbe megfelelő pontjára (4.8/c ábra, 6. pont), ahol az oldat újra homogén lett (4.8/d ábra, nyolcadik kapilláris).

Egy mintából a görbének egy pontját tudtuk meghatározni, azt is csak akkor, ha  $T_f$  a homogén tartományba esett. Ez a kezdeti (lezárás utáni) folyadék/gőz arányon múlott, amit nehéz volt a megolvasztás (gázláng) helyével pontosan beállítani. Ezért és az egyéb technikai nehézségek miatt az ilyen mérések nem túlságosan produktívak, kb. havi egy pontot lehet kimérni, ezért rajtunk kívül csak egy laboratóriumban végeztek hasonló méréseket (Rebelo és tsai. 2002, Visak és tsai. 2002, Visak és tsai. 2003).

<sup>&</sup>lt;sup>18</sup> A pozitív nyomáson vett dp/dT értékek csak akkor extrapolálhatók a metastabil tartományba, ha még távol vagyunk a folyadék-gőz spinodálistól; ez esetünkben igaz volt.

A mérési eredményeink a 4.9. ábrán láthatók. A kapott értékek jól illeszkedtek a pozitív nyomású eredményekhez, különösen a polisztirol/ propionitril esetében (**Imre és Van Hook 1994**). Pozitív nyomáson a fázisátmenetet egy ablakokkal ellátott dugattyús cellában mértük. A negatív nyomás kiszámításánál használt közelítés (állandó térfogatú Berthelot cső) maximum 15% hibát okozott, ami ugyan nem kevés, de az effektus meglétét nem érinti. A polisztirol/metil-acetát rendszer olyannyira érzékeny volt a vízre, hogy a légnedvesség is mérhető hibát okozott, ez az oka annak, hogy a Berthelot-csöves és a hagyományos mérőcellás eredmények közt kb. 10 K-es eltolódás látható (**Imre és Van Hook 1997**).



4.9.. ábra: A polisztirol/propionitril (a) és polisztirol/metil-acetát (b) folyadék-folyadék fázisátmeneti görbék. a:  $M_W=22$  kg/mol,  $w_{PS}=0.021$ ,  $M_W/M_n=1.03$ , b: teli (hagyományos mérőcellás) és üres (Berthelot-csöves) négyzet:  $M_W=2000$  kg/mol, w=0.0286,  $M_W/M_n=1.3$ , teli háromszög:  $M_W=20000$ kg/mol, w=0.0167,  $M_W/M_n=1.2$ . A ,, b" ábrán a gőznyomást pontozott vonal jelzi.

Ezen eredmények alapján bizonyítottnak tekinthetjük azt a feltevést, hogy a UCST és LCST görbék kiterjeszthetők a p<0 tartományra és ott egy pontban egyesülnek. Ezt a pontot – amely egy kritikus pontokból álló görbe extrémuma - hiperkritikus vagy dupla kritikus pontnak is nevezik (**Imre és Van Hook 1998a**). Az egyesülést csak "gyenge" oldószernél, propionitrilnél tudtuk kimutatni; akárcsak később Rebelo és társai, akik polisztirol/aceton rendszerre kaptak hasonló eredményeket (Rebelo és tsai. 2002). Theta-oldószernél – amilyen a polisztirolnál a metil-acetát is - amely elvileg képes végtelen hosszú láncú polimert is feloldani az alsó és felső theta hőmérsékletek között, csak az UCST és LCST kiterjeszthetőségét tudtuk a közvetlen módszerrel demonstrálni. Mivel a már elkészített oldat nehezen tisztítható, ezért a heterogén nukleáció (amit a keverő bentléte is erősít) nem engedi, hogy nagyon mély negatív nyomást érhessünk el. Kísérleteinkben a legmélyebb elért nyomás –4MPa körül volt, más kutatók sem tudtak hasonló, makromolekulás rendszerekben ennél

lejjebb menni (Rebelo és tsai. 2002), bár kismolekulás vizes oldatoknál, speciális (spirál alakú, nagyon kis térfogatú) Berthelot-csővel -25 MPa-t is elértek (Visak és tsai. 2003).

#### 4.6. Folyadék-folyadék fázisátmenet negatív nyomáson – közvetett mérések

Furcsának tűnhet, hogy a <u>közvetett</u> mérések ismertetésére a <u>közvetlen</u> mérések után kerül sor, hisz egy-egy effektus meglétének bizonyítására, nagyságának mérésére általában a közvetlen út a legjobb. Esetünkben is így van, de a közvetlen módszerrel csak kevés rendszerben és nagyon mérsékelt fokú metastabilitásnál tudunk méréseket végezni, valamint a pontosság sem túl jó. Ezért vált szükségessé, hogy az effektus létének bizonyítása után kidolgozzunk egy vagy több olyan, közvetett módszert, ami méréstechnikailag könnyebb, nagyobb fokú metastabilitásnál is alkalmazható és pontosabb eredményeket ad.

Mint már korábban is említettem, amennyiben egy átmenetet vagy valamely speciális pontot (nyomást, hőmérsékletet, stb.) közelítve egy mérhető tulajdonságnak ismert alakú anomáliája van, akkor az átmenet helye több-kevesebb pontossággal akkor is meghatározható, ha csak távolabbi mérési adataink vannak. Kismolekulás elegyek folyadék-folyadék fázisátmenetének detektálására (pozitív nyomáson, átlátszatlan mérőcellában) már korábban is használtak dielektromos módszereket, azaz az anomália léte és pontos alakja is ismert volt (Rzoska 1990, Malik és tsai. 2003). Dielektromos módszerek alatt három módszert értünk. Ezek az alábbiak (*Imre és tsai. 2007*):

- vezetőképesség mérés
- dielektromos permittivitás mérés
- nemlineáris dielektromos effektus (NDE) mérése.

Bár az általunk vizsgált oldatok szerves oldószer alapúak, de ezeknél is létezik egy jól kimérhető, nem nulla vezetőképesség, amit zömmel a szennyeződések okoznak. Ez a vezetőképesség a folyadék-folyadék fázisátmenet közelében anomáliát mutat, kritikus koncentrációjú elegyeknél az anomália alakja jól ismert, bár az elméleti háttér nem kellően tisztázott (Malik és tsai. 2003). Bár a vezetőképesség abszolút értéke függ a szennyeződés koncentrációjától, de esetünkben a hőmérséklet hatására bekövetkező változás érdekes, ami már független. Az anomália nem túl erős, ezért a módszer nem nagyon érzékeny, cserében viszont egyszerűen mérhető. A fajlagos vezetőképesség nyomásfüggésének formája állandó hőmérsékleten a következő (Malik és tsai. 2003):

$$\sigma(P) = \sigma_0 + A|P - P_c| + B|P - P_c|^{1-\alpha} + \cdots$$
4.1.

ahol  $\sigma$  a fajlagos vezetőképesség,  $\sigma_0$  a referencia-nyomáson (atmoszférikus vagy nulla) vett fajlagos vezetőképesség,  $\alpha$  pedig egy kritikus exponens, értéke 0.12.  $P_c$  a fázisátmenethez tartozó kritikus nyomás, A és B illesztőparaméterek

Ezzel a módszerrel a már korában is vizsgált polisztirol/metil-acetát elegyet vizsgáltuk (4.9/b ábra); míg a közvetlen mérésekkel csak –2 MPa-ig tudtunk lemenni, ezzel a módszerrel kb. –10 MPa-ig voltunk képesek követni a kritikus folyadék-folyadék fázisátmeneti görbét ±0,5 MPa hibával. A mért vezetőképesség (egy adott hőmérsékleten, 383.3 K-en) a 4.10/a ábrán, az eredményül kapott folyadék-folyadék fázisátmeneti görbe a 4.10/b ábrán látható. Ezzel megmutattuk, hogy az UCST és LCST ágak theta-rendszereknél is egyesülhetnek, ha a nyomást kellően lecsökkentjük (**Kraska és tsai. 2009b**).



4.10. ábra: a: A fajlagos vezetőképesség mért nyomásfüggése polisztirol/metil-acetát oldatban  $(M_W=2000 \text{ kg/mol}, w_{PS}=0.029, M_W/M_n=1.16)$ . b: Üreges négyzet: a fajlagos vezetőképességi anomáliából számított fázisátmenetek; teli négyzet : a 4.9. ábrán is bemutatott, optikai mérésből származó fázisátmeneti pontok. Az összekötő vonal csupán illusztráció.

Kismolekulás rendszereknél a dielektromos permittivitás a vezetőképességénél jóval erősebb anomáliát mutatott a folyadék-folyadék kritikus pontok közelében. Ez az anomália mind izobár, mint izoterm esetben létezik, bár ez utóbbit csak pár éve ismerik (ld. pl. Malik és tsai. 2003). Izoterm esetben a nyomást változtatva a dielektromos permittivitás az alábbi egyenlet szerint változik:

$$\varepsilon(P) = \varepsilon_0 + A|P - P_c| + B|P - P_c|^{1-\alpha} + \cdots$$
4.2.

Hasonlóképp írható le az anomália izobár esetben is, a hőmérsékletet változtatva, de a nyomás esetében a B állandó százszor akkora, mint hőmérséklet esetében, így az effektus nyomásváltozást használva sokkal könnyebben kimérhető.

A dielektromos permittivitás mérése a vezetőképesség-mérésnél sokkal érzékenyebb a szennyeződésekre. Sajnos nem sikerült olyan módszert találnunk, amellyel makromolekulás oldatokat a koncentráció, moltömeg és moltömeg-eloszlás megváltoztatása nélkül kellően meg tudtunk volna tisztítani, így a kísérleteinkhez könnyebben tisztítható, rövidebb láncmolekulás oldatokat használtunk (Drozd-Rzoska és tsai. 2004). A 4.11. ábrán kritikus összetételű nitrobenzol-hexán rendszerben mért relatív dielektromos permittivitás görbék (a), illetve az ezekből számított kritikus folyadék-folyadék fázisátmeneti görbe (UCST) látható; a nitrobenzol koncentrációja 0.43 molfrakció. A pozitív nyomáson levő pontok ugyanabban a berendezésben, a helszetüktől függően izobár, illetve izoterm úton lettek meghatározva; ebben az esetben extrapolációra nem volt szükség, a mérés a fázisátmenetig tartott (így tudtuk meghatározni az exponenst is). A negatív régióban kapott pontok nyomása -3,4±0,3 MPa,  $-7.3\pm0.8$  MPa és  $-18\pm2$  MPa. Az illesztésnél kapott kritikus exponensek (1- $\alpha$ ) 0.87-0.89 között változtak; ezek megegyeznek a pozitív nyomáson kapott eredményekkel. Mivel a vizsgált oldatnál a görbe LCST-része (amennyiben létezik) olyan magas hőmérsékleten van, ahol már kémiai változások is fellépnek, ezért azt a pontot, ahol az UCST és LCST találkoznak, nem értük el, de így is megmutattuk, hogy a módszerrel kb. -20 MPa-ig követhetőek a kritikus folyadék-folyadék elegyedési görbék.



4.11. ábra: a: A relatív dielektromos permittivitás (ε) mért nyomásfüggése kritikus koncentrációjú nitrobenzol-hexán oldatban; Az atmoszférikus nyomáson mért kritikus hőmérséklet 19,52 °C, az ettől való eltérést jeleztük az ábrán. b: Az előző görbékből számított kritikus pontok (a mérési izotermákat szaggatott nyilak jelzik), pozitív nyomású eredményekkel együtt ábrázolva.

A harmadikként alkalmazott módszer a nemlineáris dielektromos effektus (NDE) kimérésén alapult. Ezzel a módszerrel a fázisátmenet előtti anomáliát az előbbieknél pontosabban lehet mérni (azaz "messzebbről" látható), de a mérés technikailag nehezebb és az

oldat tisztaságával kapcsolatos elvárások is nagyobbak. Ez utóbbi miatt itt is rövid lánchosszú molekulát kellett használnunk, így a vizsgált rendszer itt is nitrobenzol-hexán volt (**Drozd Rzoska és tsai. 2007c**), az eddig használt összetételben ( $x_c$ =0,43 nitrobenzol molfrakció).

Az NDE a dielektromos permittivitás nagy elektromágneses tér-beli megfelelője:

$$\varepsilon_{NDE} = \frac{\Delta \varepsilon^E}{E^2} = \frac{\varepsilon^E - \varepsilon}{E^2}$$
 4.3.

ahol  $\varepsilon^{E}$  és  $\varepsilon$  az erős, illetve gyenge elektromágneses térben mért permittivitás (Rzoska és Zhelezny 2004). Az alább ismertetett mérésnél a gyenge tér 1 V-ot, míg az erős 500-1000 V-ot jelentett (12 MHz-n, 0.3 cm<sup>3</sup> térfogatú mintánál). Korábban is ismert volt, hogy kritikus koncentrációjú oldatokban, állandó nyomáson, a hőmérsékletet változtatva a kritikus pont közelében az NDE (az előző két mennyiséghez hasonlóan) anomáliát mutat (Rzoska 1993); ennek izoterm párja is létezik (Rzoska és Zhelezny 2004), az alábbi formában:

$$\varepsilon_{NDE} = \frac{A_{NDE}^P}{|P - P_C|^{-\psi}}$$
 4.4.

ahol az *A* egy hőmérséklet-függő paraméter (azaz egy-egy izotermre konstans),  $\psi$  pedig a kritikus exponens, kísérletileg (pozitív nyomáson) mért értéke 0,37 a fázisátmenet közvetlen közelében, 0,4 távolabb.



4.12. ábra: a: A nemlineáris dielektromos effektus (NDE) mért nyomásfüggése kritikus koncentrációjú nitrobenzol-hexán oldatban, 299,9 K hőmérsékleten. b: Az előző görbékből számított kritikus pontok, pozitív nyomású eredményekkel együtt ábrázolva. Az eredmények hibán belül megegyeznek a dielektromos permittivitásból (4.11/b ábra) kapott eredményekkel.

A 4.1. táblázatban a 4.12/b ábrán látható negatív nyomású pontok adatai láthatók. Fontos megjegyezni, hogy a becsült folyadék-gőz spinodális értéke az oldatra – több módszerrel is számítva - a vizsgált hőmérséklet-tartományban -35 MPa körül van; ez alá az érték alá nem extrapoláltunk (**Drozd-Rzoska és tsai. 2004**).

$T_C(\mathbf{K})$	$P_C(MPa)$
293,5	-3,5±0,2
293,9	-5,3±0,3
294,7	-9,2±0,5
296,0	-14,0±0,7
297,1	-17,4±0,9
299,9	-22,4±1,1
303,1	-28,1±1,4

4.1. táblázat: Kritikus koncentrációjú nitrobenzol/hexán elegy folyadék-folyadék fázisátmenetei.

Más közvetett módszerek is létezhetnek, ahol anomália van az átmenetnél, pl. a polimermolekula hidrosztatikai vagy girációs sugarának mérése fény-, vagy neutronszórással. Pozitív nyomáson az anomália ismert, de eddig még nem alkalmazták – bár lehetett volna – negatív nyomásokra (*Van Hook és tsai. 1999*).

A 4.2. táblázatban a fenti három módszer, valamint az előző bekezdésben említett szórásos módszer egyes jellemzői láthatók. Az alsó határ azt a nyomásértéket jelenti, ahol már az extrapoláció bizonytalansága (a mérési hibák miatt) túl nagy, általában nagyobb, mint 10% (*Imre és tsai. 2007*). A "mérés nehézsége" a berendezés hozzáférhetőségét, árát ÉS a mérés tényleges nehézségét jelenti.

módszer	alsó határ	Mérés	felhasználhatóság		
	(hozzávetőleges)	nehézsége			
vezetőképesség	-10 MPa	közepes	minden nem-ionos oldat		
			(makro-molekulás is)		
dielektromos permittivitás	-20 MPa	közepes	nem-ionos, kismolekulás ol-		
			datok		
nemlineáris dielektromos ef-	-50 MPa	nehéz/drága	nem-ionos, kismolekulás ol-		
fektus			datok		
Szórás (dinamikus fényszórás	>-10 MPa	nehéz/drága	makromolekulás oldatok		
és kisszögű neutron szórás)			(ionosak is)		

4.2. táblázat: A közvetett módszerek összehasonlítása.

Természetesen előfordulhat, hogy olyankor is látunk valamilyen anomális viselkedést, amikor nem egy kritikus pont felé tartunk. Ilyen például az egykomponensű folyadékoknál nyomás-hőmérséklet térben a Widom-vonal (ld. az 5. fejezetet); ehhez közelítve a kompresszibilitás anomálisan változik, ilyen adatokra illesztve hamis kritikus pontokat kaphatunk. Ezért fontos, hogy csak olyan helyen keressünk kritikus pontot, ahol valamely elmélet vagy független mérés szerint létezhet (*Imre és tsai. 2007*). A mi eseteinkben ahhoz,

hogy kizárjuk az ilyen mesterséges kritikus pontokat, meg kellett azt is vizsgálnunk, hogy kétkomponensű folyadékoknál hogyan viszonyulnak a folyadék-folyadék kritikus görbék a folyadék-gőz spinodálishoz.

### 4.7. A folyadék-folyadék fázisátmeneti görbék és a folyadék-gőz stabilitási határok

Természetes, hogy minden lehetséges állapotegyenletet és minden lehetséges elegytípust nem lehet ellenőrizni, ezért a kutatásaink során a már bevált és sokak által használt Globális Fázis Diagramm (Global Phase Diagram, GPD) módszert használtuk. A módszer alapját van Konynenburg és Scott munkája adja (Scott és Konynenburg 1970, Konynenburg és Scott 1980). A vizsgálataik szerint a kétkomponensű folyadékok fázisdiagramjai topológiailag hét fő osztályba sorolhatók; ezekből az első öt olyan, amely az általunk vizsgált (gyengén kölcsönható) keverékeknél előfordulhat.

Kétkomponensű folyadékoknál három, egykomponensűeknél két különböző fajta stabilitási határ fordulhat elő; ezek közül korábban már foglalkoztunk a mechanikai vagy más néven termodinamikai spinodálissal (ilyen a folyadék-gőz és a gőz-folyadék spinodális). Ez a fajta mind egy-, mind többkomponensű folyadéknál megtalálható; jellemzője lehet pl.:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial V}\right)_T = 0 \tag{4.5.}$$

Az ilyen spinodálisokhoz közeledve a sűrűségingadozások (az egyre növekvő kompresszibilitás miatt) növekednek; ez azzal is jár, hogy általában még a spinodális elérése előtt buborék- vagy csepp-nukleáció történik és a metastabil fluid (folyadék vagy gőz) stabilizálódik.

Kétkomponensű rendszereknél a sűrűséghez hasonló a szerepe az összetételnek; a sűrűséghez hasonlóan ez is fluktuálhat, itt is lehet másodfázis-nukleáció, illetve erre is definiálhatunk egy stabilitási határt; pl. az alábbiak szerint:

$$\left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{p,T} = 0 \tag{4.6}$$

ahol *x* a koncentráció, *G* pedig a Gibbs-féle szabadenergia. Az így definiált stabilitási határt diffúziós stabilitási határnak nevezik és kétkomponensű folyadékoknál megegyezik az UCST-vel és az LCST-vel (Deiters és Kraska 2012).

Létezik egy harmadik stabilitási határ, az izentropikus spinodális, de ez a másik kettőtől nagyon távol van, így itt nem vizsgáljuk (Kraska 2004).

A 4.13. ábrán két hipotetikus esetet láthatunk; az elsőben (4.13/a) a folyadék-folyadék görbe (sötétszürke, folytonos) metszi a keverék gőznyomás-görbéjét (fekete, folytonos), belép abba a tartományba, ahol a folyadék már metastabil, majd találkozik a keverék folyadék-gőz

spinodálisával (világosszürke, folytonos) és ott megszűnik (fekete pontok). Tovább ugyanis nem mehet, hisz ahol nem létezik folyadékfázis, ott nincs folyadék-folyadék egyensúlyi görbe sem. Ez esetben a két ág két külön görbe, köztük egy lyukkal. A második esetben (4.13/b) a göznyomásgörbét metszi, majd továbbhalad a mechanikai spinodális felé, de soha nem éri el,



4.13. ábra. A folyadék-gőz stabilitási görbék (világosszürke) és a folyadék-folyadék fázisátmenetek (sötétszürke) relatív helyzete, valamint a közvetett módszerek használhatósága (ld. a szövegben).

visszafordul és újra felbukkan a stabil tartományban. Történeti okok miatt azokat a pontokat, ahol a folyadék-folyadék fázisegyensúlyi görbék metszik a gőznyomás-görbét, végpontoknak nevezik (4.13/a és b ábra, üres körök, Upper Critical End Point, Lower Critical End Point, UCEP és LCEP), bár már tudjuk hogy ezek nem igazi végpontok. Az igazi végpontok azok lennének, ahol az UCST és/vagy az LCST véget érne a folyadék-gőz spinodálison (4.13/a ábra, teli körök). Az utóbbi típus azért lenne veszélyes, mert ha pl. a szaggatott nyíllal jelölt izoterma mentén mérnénk a dielektromos permittivitást majd a pontozott nyíl mentén extrapolálnánk, olyan helyen vélnénk felfedezni egy folyadék-folyadék átmeneti kritikus pontot, ahol nem létezhet (4.13/a ábra, kérdőjellel jelölve). Azaz az ilyen típusú rendszereknél a fenti közvetett módszerek nem lennének használhatók, míg a másik esetben a kapott extrapolációk, bár tartalmazhatnak valamekkora hibát, de legalább egy létező pontot jelölnek (4.13/b, X-szel jelölve) (**Kraska és tsai. 2009b**).

A számunkra releváns öt fázisdiagram-típust vizsgálva azt a számunkra kedvező eredményt kaptuk, hogy amennyiben létezik kritikus folyadék-folyadék fázisátmeneti görbe (LCST, UCST), akkor ez semmiképp nem érheti el és nem metszheti a folyadék-gőz spinodálist. Ez azt jelenti, hogy a fázisátmeneti görbék és a stabilitási határok nem helyezkedhetnek el a 4.13/a ábrán szereplő módon, hanem csakis a 4.13/b ábrán szereplő módon, legalábbis olyan elegyeknél nem, amelyeket a leggyakrabban használt állapotegyenletek legalább kvalitatívan le tudnak írni (**Imre és Kraska 2005,** Deiters és

84

Kraska 2012). Ennek az a következménye, hogy az általunk vizsgált rendszereknél a közvetett módszerekkel, extrapolációval kapott folyadék-folyadék kritikus pontok valósak.

### 4.8. A nyomásfüggés "mestergörbéje"

Összegezve az eddigi részeredményeket, megkaptuk nyomásfüggés а "mestergörbéjét" (4.14. ábra). A görbén látható egy alacsony hőmérsékleten elhelyezkedő extrémum (T<sub>min</sub>); ezt oligosztirol/alkán keverékeknél láttuk, a lánchossz növelésével p<0 alá csúszott, kimászván a normál" kísérleti tartományból (Imre és tsai. 2001). Kissé magasabb hőmérsékleten egy nyomásminimum látható a görbén (P<sub>min</sub>); ez sok rendszernél csak negatív nyomáson látható (Imre és Van Hook 1994, Imre és Van Hook 1997, Imre és Van Hook 1998a, Kraska és tsai. 2009b). Még magasabb hőmérsékleten egy nyomásmaximum feltételezhető (Pmax). Ez polimereknél minden ismert esetben túl van a degradációs hőmérsékleten, bár közvetett módszerekkel, valamint oligomereken való mérések extrapolációjával néha megbecsülhető a helye (Simmons és Sanchez 2010, Deiters és Kraska 2012, Simmons és Sanchez 2013). Ez a görbe megegyezik a kismolekulás keverékeknél használt Scott-Konynenburg osztályozás III és IV. típusával, attól függően hogy a nyomásminimum hol helyezkedik el (Scott és van Konynenburg 1970, Kraska és tsai. 2009b).





Miután megmutattuk, hogy a legtöbb ismert gyengén kölcsönható lineáris polimer+oldószer rendszeren mért nyomásfüggés megmagyarázható a fent bevezetett mestergörbe létével és azzal a ténnyel, hogy a mestergörbe egyes részeit gyakran más folyamatok "eltakarják", megvizsgáltuk, hogy található-e olyan rendszer, amelyben ez a görbe a rendelkezésünkre álló eszközökkel teljes egészében kimérhető (eltekintve a magas hőmérsékletű nyomásmaximumtól). Az általunk biztonságosan elérhető hőmérséklettartomány kb. 180-200 K-től 520-540 K-ig terjedt (bár a fagyás és a polimer

85

degradáció ezt szűkíthette), míg a nyomással a gőznyomástól kb. 150-200 MPa-ig tudtunk menni. Elsőként kvázi-kétkomponensű rendszereket vizsgáltunk, azaz az oldószer valójában kétkomponensű volt, de két, egymáshoz hasonló anyagból állt<sup>19</sup>. Előzetes kísérletek után a heptán-metilciklohexán párost használtuk, mint oldószert, míg a polimerünk az eddig is használt lineáris polisztirol volt (**Imre és tsai. 1999b**).



4.3. táblázat: A kettős kritikus pontok koordinátái a vizsgált polisztirol/(n-heptán/metilciklohexán) rendszerben (C7: n-heptán, MCH:metilciklohexán).

C7/MCH T <sub>min</sub>			$P_{min}$		$(T,P)$ a $(\tau,\pi)$ minimumnál	
tömegarány	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa
15/85	329,1	117,4	413,3	-4,2	358,7	8,8
16/84	336,1	86,6	412,3	-3,3	359,1	12,0
17/83	341,0	117,4	413,5	-0,4	363,3	9,8
20/80	340,8	119,9	423,1	0,2	367,3	13,0

A nyomásfüggés a 4.15/a ábrán látható; az extrémumok környezetét a b és c ábrákon kinagyítottuk. Láthatjuk, hogy ebben a rendszerben, 20/80 tömegszázalékos

<sup>&</sup>lt;sup>19</sup> Bár tipikusan egy kémiába kontárkodó fizikus cselekedetének tűnhet a normál heptánt és a metilciklohexánt hasonlónak nevezni (hisz ugyanannyi szénatom és majdnem ugyanannyi hidrogén!), de ilyen elegyeket valóban gyakran használnak kvázi-egykomponensűként; egymással korlátlanul elegyednek és sok releváns tulajdonságuk a koncentrációval folyamatosan és simán változik.

heptán/metilciklohexán oldószernél a magas hőmérsékletű extrémum kivételével jól látható a görbe általános alakja. Az extrémumok illesztett adatai a 4.3. táblázatban láthatók.

A két extrémum miatt a mért adatokat nem lehetett egyváltozós függvénnyel (p(T) vagy T(p) formában) illeszteni, ezért az egyszerűbb leírásához egy empirikus skála-egyenletet vezettünk be. A hőmérséklet és nyomás K-ben és MPa-ban megadott, majd dimenziótlanított értékeit először is áttranszformáltuk, az alábbiak szerint:

$$\tau = (T^2 + P^2)^{1/2} cos \left\{ \arctan\left(\frac{P}{T}\right) + \alpha \right\}$$

$$4.7/a$$

$$\pi = (T^2 + P^2)^{1/2} sin\left\{\arctan\left(\frac{P}{T}\right) + \alpha\right\}$$
4.7/b.

Ezzel a transzformációval az ábrát  $\alpha$  szöggel elforgatjuk, így szimmetrikussá válik. Ez a szög a vizsgált rendszereknél közelítőleg megegyezett az oldószer belső nyomásának arkusz tangensével. Hasonló, de kevésbé általános módszert használtak velünk egyidőben és tőlünk függetlenül Rabeony és társai (Rabeony és tsai. 1998). A keletkező ( $\tau$ , $\pi$ ) görbének egy minimuma lesz (ezek az adatok a 4.3. táblázat utolsó sorában láthatók). Számításaink szerint ez a ( $\tau$ , $\pi$ ) rendszerben levő minimum a homogén oldat fázisegyensúly-görbe mentén vett sűrűségminimumával egyezik meg, vagy legalábbis annak közelében van (**Imre és tsai. 1999b**). Ez azt jelenti, hogy a 4.7/a,b egyenletek szerinti empirikus skálázás az adatokat egy olyan rendszerbe transzformálja, ahol az y-tengely a sűrűség; sajnos a x-tengelynek nem találtuk meg a megfeleltetését. A transzformáció után alkalmazhatjuk az alábbi egyenletet<sup>20</sup>:

$$\{(\tau - \tau_{min})/\tau_{min}\} = A |(\pi - \pi_{min})/\pi_{min}|^{\nu}$$
4.8.

ahol *A* az úgynevezett szélesség-faktor, v az exponens, míg a minimumok a transzformált görbe minimumai. A 4.16 ábrán a 20/80 koncentrációnak megfelelő transzformált mérési adatok, valamint a nyers mérési pontok és a visszatranszformált illesztőgörbe látható; a 4.3. táblázat utolsó két oszlopában ennek a görbének az extrémumai találhatók.

Miután sikerült megtalálnunk a mestergörbét kvázi-bináris rendszerben (**Imre és tsai.** 1999b), valódi kétkomponensű rendszerben is próbálkoztunk (**Imre és tsai. 1999a**). Bár a polisztirol/aceton és polisztirol/1-fenildekán rendszerek ígéretesnek mutatkoztak, az elsőnél méréstechnikai okok, míg a másodiknál az oldószer kifagyása miatt nem tudtuk elérni az alacsony hőmérsékletű extrémumot, ami viszont sikerült a polisztirol/*transz*-1,4-dimetilciklohexán rendszerben, 575 kg/mol polisztirol 7w% koncentrációjú oldatában (ahol a w% a tömegszázalékot jelöli),  $M_W/M_n < 1,07$ . A mért adatok valamint a transzformált adatok és

<sup>&</sup>lt;sup>20</sup> Az idézett cikkekben (**Imre és tsai. 1999a és Imre és tsai. 1999b**) egyes egyenletekben felcserélődött v és 1/v, de ez nem befolyásolta a számított görbéket. A cikkek táblázataiban megadott v exponens az itt megadott v reciproka.

az illesztőgörbe a 4.17. ábrán látható, az extrémumok adatai a 4.4. táblázatban vannak felsorolva.



polisztirok+(heptán/ 4.16. ábra: A rendszerben metilciklohexán) mért adatok transzformálása, illesztése és vissza-transzformálása heptán/ (a metilciklohexán tömegarány 20/80). A két eredeti hiperkritikus pontot és az illesztésből kapott ú.n. hiperkritikus pontot szürke körök jelölik.. A transzformációnál az  $\alpha = 40^{\circ}$  (0,69813 radián),  $\pi_{min}=273$ ,  $\tau_{min}=246$ , A=5,587, v=1.633 paramétereket használtuk; ezekkel lehetett optimálisan illeszteni a görbét a mért adatokra. A tengelyeken a 4.7 egyenletben is használt dimenziótlan mennyiségek szerepelnek.

4.4. táblázat: A kettős kritikus pontok koordinátái a vizsgált polisztirol/(transz-1,4-dimetilciklohexán) rendszerben.

	T <sub>min</sub>		$P_{min}$		$(T,P)$ a $(\tau,\pi)$ minimumnál	
	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa	T/K	P/MPa
kísérleti	349,15	175	438,7	1,65	-	-
illesztett	348,2	163,4	443,6	1,8	383,5	14,4



4.17. ábra: Polisztirol/transz-1,4-dimetilciklohexán mérési adatainak transzformálása, illesztése és visszatranszformálása. A két eredeti hiperkritikus pontot és az illesztésből kapott ú.n. hiperkritikus pontot szürke körök A transzformációnál az  $\alpha=38,3^{\circ}$ jelölik..  $\pi_{min} = 292$ , (0.66846 radián),  $\tau_{min} = 249$ , A=5,6147, v=1.70106 paramétereket használtuk. . A tengelyeken a 4.7 egyenletben is használt dimenziótlan mennyiségek szerepelnek.

Bár a forgatásos transzformáció utáni skálázás jó eredményeket adott és némi fizikai hátteret is sikerült hozzá találnunk, a munka megszakadása miatt nem vizsgáltuk tovább a módszert, így az exponens (ami a mért rendszereknél nagyon hasonló értéket adott)

univerzalitását, illetve más univerzális exponensekkel való kapcsolatát már nem vizsgáltuk, megmaradt egy egyszerű illesztőparaméternek.

A fent ismertetett mérési eredményekkel megmutattuk, hogy az általunk ajánlott mestergörbe ténylegesen kimérhető egyes polisztirol/oldószer rendszerekben, bár egyes részeit gyakran elfedi a degradáció, fagyás, forrás, vagy egyéb folyamatok. Sikerült egy háromparaméteres ( $\alpha$ , A, v) illesztési módszert kidolgoznunk, amivel a teljes vizsgált nyomástartományban illeszthettük a mérési adatokat.

## 4.9. A moltömegfüggés leírása nyomásváltozás hatására fellépő oldószerminőség romlás és javulás esetén

Míg atmoszférikus nyomáson a két theta-hőmérséklet között a metil-acetát képes feloldani az akár végtelen hosszúságú láncokból álló lineáris polisztirol molekulát is, addig ez -10 MPa alatt már nem igaz (Imre és Van Hook 1997). A nyomást csökkentve a theta-rés (a két theta hőmérséklet közti különbség) egyre kisebb lesz, míg végül egy adott nyomáson eltűnik; ez alatt a nyomás alatt a metil-acetát már gyenge oldószerként viselkedik. Hasonlóképpen, míg az etil-formiát atmoszférikus nyomáson nem képes feloldani jelentősebb mennyiségben hosszú láncú (kb. M<sub>w</sub>>100 kg/mol) lineáris polisztirolt, a nyomás növelésével akár végtelen hosszú láncból álló mintát is fel tud oldani. Így a 4.2. ábrán ábrázolt theta- és gyenge oldószer-kategóriák a nyomást változtatva átjárhatóvá válnak. A hagyományos Shultz-Flory féle moltömeg-függést leíró 2\*2 paraméteres leírás az ilyen átmenet kezelésére nem jó, csak a theta oldószerekkel való elegyedés moltömegfüggését tudja leírni (4.18./a,b ábrák). Így kidolgoztunk egy empirikus skálaegyenletet, amely mindkét típusra alkalmazható. A módszer előnyei közé tartozik a paraméterek kis száma (három paraméter, a korábban használt 2\*2-vel szemben), valamint a paraméterek korrelációja a Hansen-féle (Grulke 1989) oldhatósági paraméterekkel (Imre és Van Hook 1996a, Imre és Van Hook 1996b, Imre és Van Hook 1997).

A leíráshoz elsőként lecseréltük a hagyományosan használt moltömeget egy olyan X változóra, amely pozitív értékeknél (a Shultz-Flory féle leíráshoz hasonlóan) a moltömeg gyökének reciprokával egyezik meg, de folytonosan kiterjeszthető nulla érték alá is. Ekkor a moltömeg-függés az alábbi skálaegyenlettel írható le:

$$\left|\frac{T_c - T_c^*}{T_c^*}\right| = A \left|\frac{X_c - X_c^*}{X_c^*}\right|^{1/2}$$
4.9.

ahol  $T_c$  a kritikus elegyedési hőmérséklet (UCST vagy LCST), A,  $X^*$  és  $T^*$  az illesztés paraméterei. Polimer/gyenge oldószer rendszernél  $X^*$  a maximálisan oldható moltömeg

gyökének reciprokával,  $T^*$  pedig az ennél a moltömegnél mért UCST=LCST kritikus hőmérsékletértékkel egyezik meg. A 4.18/c ábrán a polisztirol/metilciklopentán és polisztirol/etilformiát rendszer kritikus elegyedési hőmérsékleteinek moltömegfüggése látható; a mért adatokat az illesztett görbe általában 1-2 K pontossággal leírja (ez hasonló a hagyományos Shultz-Flory módszer pontosságához). Az A,  $X^*$  és  $T^*$  paramétereket 24 polisztirol/oldószer rendszerre számoltuk ki, ehhez egy, a korábbiaknál teljesebb, általunk felépített adatbázist használtunk (**Imre és Van Hook 1996 a**).



A kiszámolt paraméterek segítségével definiáltunk egy "oldószerminőségi integrált" (*I*), amely a 4.18/c ábrán levő görbék által bezárt területtel egyenlő (a monomernek megfelelő X értéktől X\*-ig). Ezek az értékek 15 oldószernél gyengén korrelálhatók voltak a Hansen-féle oldhatósági paraméterekkel (a maradék kilenc esetben nem voltak ismertek a Hansen-

paraméterek) (Grulke 1989). A Hansen-féle oldhatósági paramétereknél a két anyag (oldószer és oldandó anyag) hasonlóságát három paraméterrel adják meg, ezez közül az egyik a diszperzív, a másik a dipol-dipol és a harmadik a hidrogénhíd-kötéssel kapcsolatos kölcsönhatásokért felel; ezek polisztirolra  $\delta_d$ =17,9 MPa<sup>1/2</sup>,  $\delta_p$ =4,2 MPa<sup>1/2</sup> és  $\delta_h$ =5,0 MPa<sup>1/2</sup>. Ezek az értékek és az oldószerek megfelelő értékei több helyen is megtalálhazók ((ld. pl. Grulke 1989). A paraméterek háromdimenziós terében helyezik el az anyagokat és ezek egymástól vett súlyozott távolságát (R<sub>12</sub>) tartják a két anyag kompatibilitását leíró paraméternek; a súlyozás a különböző paramétereket más-más erősséggel veszi figyelembe. A 4.19. ábrán az oldószerek viszonylag jól elkülöníthetők.





Több ilyen korreláció is felállítható (**Imre és Van Hook 1996a**). Ezeknek a korrelációknak a felhasználásával nemcsak azt becsülhettük meg, hogy egy ismeretlen elegyedési tulajdonságokkal rendelkező oldószer vagy oldószer-keverék elegyedik-e a polisztirollal, de a kritikus elegyedési hőmérsékleteket, illetve ezek moltömeg-függését is kiszámolhattuk. Bár a módszer hibája elég nagy volt (10-15 K), még így is pontosabb volt a hasonló célra használt más módszereknél (Grulke 1989, Barton 1990, Barton 1991, Danner és High 1993, Vetere 1998, *Imre és Van Hook 1999c*), ráadásul pontosságát megőrzi az oligomer-régióban is (7 egységes oligosztirolig teszteltük (**Imre és Van Hook 1996b**)). Természetesen egyes specifikus csoportokra vannak ennél pontosabb módszerek is, de azok alkalmazhatósága nem ennyire széles (*Imre és Van Hook 2001, Imre és tsai. 2004a*).

Megmutattuk, hogy nyomás segítségével a polimer/oldat kompatibilitás olyan mértékben változtatható, hogy átléphetővé válik a hagyományos gyenge oldószer/ theta oldószer határ. Hogy ezt az átléphetőséget le tudjuk írni, kidolgoztunk egy háromparaméteres skálaegyenletet, amellyel a moltömegfüggés mind gyenge, mind theta oldószereknél leírható.

A paraméterek viszonylag jól becsülhetők a Hansen-féle oldhatósági paraméterekből, így ismeretlen elegyedési tulajdonságú folyadékoknál is megbecsülhetjük, hogy elegyednek-e polisztirollal.

### 4.10. Oldhatósági sziget a koncentráció-nyomás térben

Az eddig számításokban a polimert mindig monodiszperznek tekintettük; a méréseknél sem okozott jelentős eltérést hogy az adott mintákban nem csak egy adott moltömeg, hanem egy véges moltömeg-eloszlás volt fellelhető.

Kis polidiszperzitásoknál általában nem lesz jelentős hatása a láncméret-eloszlásnak, de nagyobb poldiszperzitásoknál a 4.1. ábrán levő görbék tetejéről a nagyobb koncentrációk felé csúszik a kritikus pont, még tovább növelve a polidiszperzitást, a görbén egy váll, vagy extrém esetben egy kettős csúcs alakulhat ki. Ez utóbbi esetekben a kritikus pont a váll hajlatában, illetve a lokális minimumban található. Korábban is ismert volt, hogy amennyiben kettős csúcsok alakulnak ki mind az alsó, mind a felső görbén, akkor a moltömeg vagy a nyomás változtatásával a 4.20. ábrán látható módon egy elegyedési sziget alakulhat ki a koncentráció-hőmérséklet térben (Rebelo és Van Hook 1993, Qian és tsai. 1991). Sajnos máig sem ismert, hogy ezek a szigetek mennyire általánosak.



4.20.ábra: Sematikus elegyedési sziget polidiszperz polimer/oldószer vagy polimer/polimer rendszerben. Extrém nagy vagy kis koncentrációktól eltekintve a két anyag nem elegyedne, ha nem rejtőzne a kétfázisú régió közepén egy kis elegyedési sziget.

Az oldhatósági sziget segítségével az egyébként nem elegyedő polimer/oldószer és polimer/polimer rendszerek is összekeverhetők. A homogén elegyet ezután kellően gyorsan lehűtve homogén szilárd anyagot kaphatunk.

Bár kutatásaink többsége polimer/oldószer rendszerekkel foglalkozott (azaz az egyik komponens jóval kisebb volt a másiknál), polimer/polimer keverékek keveredési problémáit is vizsgáltuk (**Imre és tsai. 2002a**, *Imre és tsai. 2002b*, **Imre 2003a**, *Chang és tsai. 2004b*). Ezen kutatások közben a fent említettekhez hasonló oldhatósági szigetet találtunk a koncentráció-nyomás térben polialkilsziloxánok keverékénél (**Imre és tsai. 2002a**, *Imre és tsai. 2002b*, **Imre 2003a**); a sziget hozzávetőleges helyzete a 4.21. ábrán látható. Mivel a



4.21. ábra: Polidiszperzitás okozta oldhatósági sziget koncentráció-nyomás térben, polialkilsziloxán keveréknél (polidimetil-sziloxán,  $M_W=1,74$  kg/mol,  $M_W/M_n=1,3$ ; polihexilmetilsziloxán,  $M_W=90,5$  kg/mol,  $M_W/M_n=6,7$ ). A vonalak csak tájékoztató jellegűek.

nyomás a hőmérsékletnél gyorsabban (és olcsóbban) változtatható, ezért az ilyen kompatibilitási szigeteknek a későbbiekben esetleg felhasználhatók lesznek a műanyag-feldolgozás egyes területein.

### 4.11. Összefoglalás

Ebben a fejezetben a nyomásnak a makromolekulákat tartalmazó rendszerek elegyedési tulajdonságaira gyakorolt hatásával foglalkoztam, különös tekintettel a p<0 részekre és ennek a kiterjesztésnek az elegyedés leírására gyakorolt hatására. Ezeknek a kutatásoknak a hatására folyadék-folyadék fázisátmeneti görbék vizsgálatakor a p<0 régió vizsgálata (bár inkább az elméleti, semmint a kísérleti) már kezd polgárjogot nyerni. (ld. pl. Deiters és Kraska 2012). Részletesebben az alábbi témákkal foglalkoztunk:

- Kidolgoztunk egy kísérleti módszert, amellyel két- vagy többkomponensű folyadékok folyadék-folyadék fázisátmenetei <u>közvetlenül</u> tanulmányozhatók mérsékelt (-5 MPa<p<0 MPa) negatív nyomáson. (Imre és Van Hook 1994, Imre és Van Hook 1997, Imre és Van Hook 1998a)
- Kidolgoztunk amellyel három kísérleti módszert, módszert, két-\_ vagy többkomponensű folyadékok folyadék-folyadék fázisátmenetei közvetve tanulmányozhatók mélyebb (-35 MPa<p<0 MPa) negatív nyomáson. (Drozd-Rzoska és tsai. 2004, Drozd-Rzoska és tsai. 2007c, Kraska és tsai. 2009b)
- Megmutattuk, hogy a hőmérséklet-nyomás síkon a korábban gyakran két független keveredési görbeként kezelt UCST és LCST valójában egy görbe, gyakran p<0 nyomáson egyesülnek egy kettős kritikus pontban (Imre és Van Hook 1994, Imre és Van Hook 1997)

- Megmutattuk, hogy amennyiben ez a pont létezik, úgy mindig felette van az illető oldathoz tartozó folyadék-gőz stabilitási határnak (Imre és Kraska 2005, Kraska és tsai. 2009b)
- Megmutattuk, hogy az alacsony hőmérsékletű (UCST) ágon esetenként látható szélsőérték megjelenése általános lehet; ahol nem látható, ott valamilyen egyéb jelenség fedheti el (Imre és tsai. 2003b).
- Megmutattuk, hogy polisztrol/oldószer (vagy általánosabban, gyengén kölcsönható polimer/oldószer) rendszereknél az elegyedés nyomásfüggése leírható egy mestergörbével (Imre és tsai. 1999a, Imre és tsai. 1999b).
- Megmutattuk, hogy a nyomás hatására az oldószerek a korábban használt gyenge és theta kategóriák határát átléphetik; kidolgoztunk egy empirikus módszert, amely ezt figyelembe véve képes leírni az UCST és LCST moltömeg-függését; ennek a leírásnak a paraméterei korrelálhatók a Hansen-féle oldhatósági paraméterekkel (Imre és Van Hook 1996a, Imre és Van Hook 1996b, Imre és Van Hook 1997).
- Megmutattuk, hogy nem elegyedő polidiszperz polimer/polimer pároknál a koncentráció-nyomás térben előfordulnak elegyedési szigetek (Imre és tsai. 2002a, Imre 2003a), ezek segítségével látszólag nem elegyedő polimer-párok keveréke is homogenizálható lehet.

#### 5. A szuperkritikus víz, mint potenciális munkaközeg IV. generációs atomreaktoroknál

A nukleáris biztonságot és a gazdaságosságot javítandó, több mint egy évtizeddel ezelőtt megindult az ú.n. 4. generációs atomreaktorok fejlesztése. Ezeknek a jelenleg használt reaktoroknál biztonságosabbnak és gazdaságosabbnak kell lenniük, valamint kevesebb hulladékot termelnének. Több párhuzamos fejlesztés is fut; az egyik ígéretes jelölt a szuperkritikus vízhűtésű reaktor (SCWR: SuperCritical-Water-cooled Reactor). Ebben a változatban a moderátor és a munkaközeg szerepét a kritikus pont feletti, nagynyomású, magas hőmérsékletű víz tölti be. A tervezett nyomás különböző modelleknél más és más, az európai HPLWR-nél (High Pressure Liquid Water Reactor) 25 MPa körül van (a víz kritikus nyomása 22,1 MPa), míg a hőmérséklet (ugyanennél a modellnél) 550 és 770 K között változik (a víz kritikus hőmérséklete 647 K) (ld. pl. Schulenberg és Starfinger 2007, Kiss és tsai 2010). Látható, hogy a víz a reaktor nagy részében ú.n. szuperkritikus állapotban lesz. Kedvező hőtani tulajdonságai miatt szuperkritikus vizet hagyományos (fosszilis) reaktoroknál is használnak; több száz ilyen erőmű van világszerte (Voss és Gould 2001), bár ezek nem pontosan a fent említett hőmérséklet. és nyomástartományban működnek. Ebben a fejezetben megvizsgálom, hogy a szuperkritikus víz használata milyen speciális termohidraulikai (azaz áramlástani és hőtani) problémákat vethet fel.

#### 5.1. Szuperkritikus állapot

Szuperkritikus állapotnak általában azokat az állapotokat nevezik, amelyben egy adott folyadéknak mind a nyomása, mind a hőmérséklete nagyobb, mint a megfelelő kritikus értékek, bár néha akkor is használják ezt a megnevezést, ha csak a hőmérséklet van a kritikus érték felett. Ha egy mondatban akarja valaki jellemezni ezt az állapotot, akkor általában azt mondják, hogy ez az az állapot, amiben a folyadék és gőzfázis közötti különbség eltűnik. A felfedezés is ennek a tulajdonságnak az alapján történt. 1822-ben Cagniard de la Tour egy lezárt, részben vízzel telt üvegcsövet kezdett el melegíteni. Egy bizonyos hőmérsékleten azt vette észre, hogy a folyadék-gőz határréteg megvastagodott, majd eltűnt. Ezt az eltűnést másképp is kimutatta. Egy ágyúcsövet részben feltöltött vízzel, belérakott egy márványgömböt, lezárta a csövet, majd elkezdte melegíteni és hintáztatni; ahányszor a gömb a gőzfázisból a folyadékba csapódott, a kísérletező által is jól hallható loccsanást eredményezett. Amikor a fázishatár eltűnt, a loccsanás is megszűnt. Ezekkel a kísérletekkel de la Tour egyszerre fedezte fel a kritikus pontot és a szuperkritikus állapotot (Berche és tsai. 2009).



5.1. ábra: A szuperkritikus régió "hagyományos" ábrázolása. A folytonos vonal a gőznyomásgörbe, a fekete pont a kritikus pont, a vastag szürke vonal a HPLWR reaktor normál működési régióját jelöli. A fázisdiagramot (mint a későbbieket is) az IAPWS állapotegyenlettel számoltuk.

5.2. ábra: A víz sűrűségének változása 550 K és 770 K között, 25 MPa nyomáson. A pontok a 646 K, 648K, 650 K, 680 K és 700 K hőmérsékletnek megfelelő értékeket jelzik, a szaggatott vonal a kritikus hőmérsékletet (647 K) jelöli.

A fluid vízfázisokat ábrázoló fázisdiagramon a szuperkritikus állapotoknak általában egy téglalap alakú térrészt, illetve ennek a bal alsó sarkát feleltetik meg, azaz azokat az állapotokat, amikor a rendszer hőmérséklete és nyomása is a kritikus értékek felett van (5.1. ábra). Az 5.2. ábrán a víz sűrűségének hőmérsékletfüggése látható 25 MPa-n, 550 K és 770 K között (ezek a HPLWR reaktor üzemi alsó- és felső hőmérséklet-határa; az 5.1. ábrán vastag szürke vonal jelzi ezt a részt).

Az 5.2. ábrán öt pontot jeleztünk, ezek a 646 K, 648K, 650 K, 680 K és 700 K hőmérséklethez tartozó értékeket jelzik. Négy pont (B,C,D és E) a hagyományosan szuperkritikusnak nevezett régióban van (azaz mind a hőmérséklet, mind a nyomás magasabb a kritikus értékeknél), egy a szubkritikus, nagynyomású folyadék tartományban (A). A sűrűségeket tekintve láthatjuk, hogy a szubkritikus A és szuperkritikus B, valamint a szuperkritikus B és szintén szuperkritikus C közt nincs nagy változás, tehát itt bármilyen "határt"



5.3. ábra: A szuperkritikus régió modern ábrázolása. A folytonos vonal a gőznyomás-görbe, a fekete pont a kritikus pont, a vastag szürke vonal a HPLWR reaktor normál működési régióját jelöli.

kijelölni csak önkényesen lehetne. Ellenben a C-hez és D-hez tartozó sűrűségekben nagy különbség mutatkozik; bár tudjuk, hogy itt nincs fázisátmenet, de a sűrűség esése valamilyen pszeudo-átmenetet jelez. A D és E pontok közt szintén nincs már nagy különbség. Ezek alapján a szuperkritikus régió izoterm határa nem tűnik igazi határnak; hasonlóképp megmutatható hogy az izobár határ két oldalán levő állapotok sem különböznek jelentősen. Az utóbbi évtizedekben fokozatosan erősödött meg az a nézet, hogy az 5.1. ábrán levő felosztás helyett egy másikat kell használni; ezt a 5.3. ábrán mutatjuk meg. Itt a hagyományos szuperkritikus tartományt két részre osztjuk, az egyikben a fluidum folyadék-szerű, a másikban gőz-szerű; a kettő között egy kissé diffúz átmeneti zóna van. Ezen a zónán áthaladva a folyadék-szerű tulajdonságok gőz-szerűvé válnak (pl. sűrűség, hőkapacitás, stb.) (Kritzer 2004), változnak egyes dinamikai tulajdonságok (Brazhkin és tsai. 2011) és emellett a fluidum szerkezete is megváltozik. Alacsonyabb hőmérsékleten még viszonylag nagy, folyadék-szerű fürtökbe tömörülnek a molekulák, míg a szürke zóna után ezek a klaszterek eltűnnek, még dimer és trimer is alig akad (Pártay és Jedlovszky 2005, Pártay és tsai. 2007).

Ha a sűrűség mellett más mennyiségeket is megvizsgálunk, akkor láthatjuk, hogy közülük egyesek (pl. belső energia) a sűrűségéhez hasonlatos átmenettel rendelkeznek, míg mások (mint pl. a fajhő) nagyon határozott maximumot/minimumot mutatnak (ld. pl. Kritzer 2004, Brazhkin és Ryzhov 2011, Brazhkin és tsai. 2011; May és Mausbach, 2012) Ez utóbbi (a fajhő maximum) teszi képessé arra a szuperkritikus vizet, hogy sok hőt tároljon; emiatt szeretik (szeretnék) hőerőművekben is alkalmazni. Az extrémumok és inflexiós pontok p-T síkon egy vonalat alkotnak; ezt a vonalat (ami a kritikus pontból indul és a gőznyomás-görbe, illetve a stabilitási vonalak folytatásának tekinthető) pszeudo-kritikus, pszeudo-spinodális, vagy Widom-vonalnak nevezik (Xu és tsai. 2005); mi az utóbbit használjuk. A fajhőt és

kompresszibilitást vizsgálva a maximumok közelében olyan viselkedést tapasztalunk, mint a kritikus nyomás alatt a stabilitási határok (spinodálisok) közelében; az ottani szakadások itt maximumokká "simultak", de a maximumhoz közeli részek sokban hasonlítanak a spinodálisokhoz közeli tartományokhoz (ettől pszeudo-spinodálisok), többek között ez kapcsolja ezt a fejezetet a dolgozat korábbi részeihez.



5.4. ábra: víz A izoterm kompresszibilitásának ( $\kappa_T$ ) változása 550 K és 770 K között, a szaggatott vonal а kritikus hőmérsékletet (≈647 *K*). а pöttyözött a maximum helvét (≈658,2 K) jelöli.

A fejezet további részeiben bemutatom, hogyan térképeztük fel a víz Widomrégiójának elhelyezkedését és szerkezetét, rávilágítva többek között arra is, hogy miért lett "régió" a vonalból. Ez után megvizsgálom, hogy a Widom-régió léte és egyes tulajdonságai hogyan befolyásolják egyes, nukleáris biztonságtechnikában használatos kódok használhatóságát, majd bemutatok két olyan jelenséget, amelyek hagyományos nyomottvizes reaktoroknál nem fordulnak elő, de SCWR-eknél fontos szerepük lehet.

#### 5.2. A víz Widom-régiójának térképe és szerkezete

Bár az anomális régió léte már régóta ismeretes (ld. pl. Leneindre és tsai. 1973), a Widom-vonalak szisztematikus vizsgálata csak egy évtizede kezdődött; sőt, maga a név is ekkor keletkezett (Xu és tsai. 2005). Eddig ezeket a vonalakat csak egyszerű modellrendszerekre térképezték fel, mégpedig a van der Waals fluidumokra és a Lennard-Jones fluidumokra (Brazhkin és Ryzhov 2011, Brazhkin és tsai. 2011, May és Mausbach 2012); valódi anyagokra csak egy-két tulajdonságra végeztek vizsgálatot pár hőmérsékleten. Vízre mi végeztük az első átfogó számításokat (**Imre és tsai. 2012**)



5.5. ábra: (a) Az izoterm kompresszibilitás ( $\kappa_T$ ) maximuma különböző nyomásokon (a jobb láthatóság kedvéért fél-logaritmikus skálán ábrázolva) és (b) a sűrűség ( $\rho$ ) inflexiója különböző nyomásokon.

A vizsgálatainkhoz az IAPWS állapotegyenletet használtuk (Wagner és Pruß 2002). A számításokat a ThermoC programmal végeztük (Deiters 2006). Az 5.5. ábrán az izoterm kompresszibilitás maximuma és a sűrűség inflexiója látható különböző nyomásokon. A kritikus pont közelében – ami víznél 647,09 K és 22,06 MPa (Wagner és Pruß 2002) – a kompresszibilitási maximum egy éles tüske, hasonlít a kritikus pontnál és a spinodálisoknál várt végtelenbe tartáshoz, míg nagyobb nyomásokon már csak egy lankás domb lesz. Hasonlóképp a sűrűségesés is a kritikus ponthoz közel majdnem lépcsőfüggvény-szerű (hasonló az igazi fázisátmenetekhez), de magasabb nyomásokon ellaposodik.

Az IAPWS parametrizálásánál – más referencia-állapotegyenletekhez hasonlóan – kísérleti adatokat használtak, ezeknek véges a pontosságuk. Gyakori hiba, hogy az állapotegyenletek felhasználói olyan pontossággal számolják ki az egyes mennyiségeket, amely pontosság ennél a kezdetben használtnál nagyobb; mi ügyeltünk arra, hogy ezt a hibát ne kövessük el. Ennek következtében a maximumokat és az inflexiós pontokat is csak a kísérletileg mérhető pontosságig adtuk meg. Ugyancsak ez az oka annak, hogy 50 MPa felett nem folytattuk a vizsgálatot; ekkor a vizsgált maximumok már annyira ellaposodtak, hogy az általunk használt pontossággal csak több tízfokos hibával lehetett volna őket meghatározni.

Talán a legfeltűnőbb eredmény, hogy gyakorlatilag minden mennyiséget más Widomvonal jellemez. A kritikus pontban a kompresszibilitásnak, hőkapacitásnak és más mennyiségeknek együtt van szingularitásuk, de ennek a szingularitásnak az árnyéka – a Widom vonalak serege – egy egyre szélesedő és egyre kevésbé markáns sáv lesz, míg kellően nagy nyomáson (esetünkben 50 MPa felett) már a kimutathatatlanságig halványul.



5.6. ábra: A különböző Widom-vonalak és a kritikus pont (négyzet) 50 MPa-ig (a), illetve 30 MPa-ig kinagyítva (b).  $\rho$ : sűrűség;  $C_p$ : izobár hőkapacitás; U: belső energia;  $c_s$ : hangsebesség;  $\kappa_T$ : izoterm kompresszibilitás;  $C_V$ : izokor hőkapacitás;  $\alpha_P$ : izobár hőtágulási együttható.

Az 5.6. ábrán ábrázolt adatokat a későbbi könnyebb felhasználhatóság érdekében másodfokú polinomokkal illesztettük:

$$p_{Widom,y} = B_0 + B_1 T + B_2 T^2$$
 5.1.

ahol  $p_{Widom,y}$  az adott "y" mennyiséghez tartozó Widom-vonal nyomása, ahol y lehet  $\rho$ : sűrűség;  $C_p$ : izobár hőkapacitás; U: belső energia;  $c_s$ : hangsebesség;  $\kappa_T$ : izoterm kompresszibilitás;  $C_V$ : izokor hőkapacitás;  $\alpha_P$ : izobár hőtágulási együttható. Bár más mennyiségeket is lehetett volna vizsgálni, de ezek a mennyiségek fontosak a hő- és áramlástanban és közvetlenül kiszámolhatók egy állapotegyenletből (míg pl. a szintén fontos viszkozitás nem ilyen). Az illesztési paraméterek és hibáik az 5.1. táblázatban találhatók. Az 5.6/a ábrán látható hogy az izokor fajhő Widom-vonala (amit izokor inflexiós görbeként is ismernek) nem monoton, hanem nagy nyomáson visszafordul; ez a jelenség elméletileg már korábban is ismert volt (Deiters és de Reuck 1997) és emiatt csak 45 MPa-ig illesztettük az adatokat.

Azokban az áramló rendszerekben, ahol a nyomás változhat vagy fluktuálhat, a kompresszibilitás és a hangsebesség ismerete lehet a fontosabb, míg ahol a hőmérsékletváltozás okozhat gondot, ott inkább a belső energia, hőkapacitás vagy hőtágulás. A Widom-vonalak környékén a hőmérséklet és/vagy a nyomás szabályozása a termodinamikai válaszfüggvények érzékenysége és nagy abszolút értéke miatt nehéz lehet. Az 5.4. vagy az 5.5/a ábrán látható éles csúcsok környékén a rendszer könnyen túlvezéreltté válhat és

	$B_0$	ε(A)	B <sub>1</sub>	ε(B <sub>1</sub> )	B <sub>2</sub>	ε(B <sub>2</sub> )	$\mathbb{R}^2$	Nyomástartomány (MPa)
$\kappa_{\mathrm{T}}$	-191,4	13,4	0,398	0,038	-1,06E-4	2,7E-5	0,99991	22,5-50
c <sub>s</sub>	-69,5	9,2	0,014	0,027	1,97E-4	1,9E-5	0,99997	22,5-50
C <sub>P</sub>	339,7	5,4	-1,234	0,016	0,001	1,1E-5	1	22,5-50
U	466,3	14,6	-1,619	0,043	0,001	3,1E-5	0,99997	22,5-50
ρ	554,7	53,9	-1,911	0,158	0,002	1,1E-4	0,99969	22,5-50
Cv	911,4	123,9	-2,960	0,366	0,002	2,7E-4	0,99873	22,5-45
$\alpha_P$	264,4	16,2	-1,004	0,047	9,72E-4	3,4E-5	0,99995	22,5-50

5.1. táblázat: A Widom-vonalak helye (p,T) térben, másodfokú polinommal illesztve ( $\varepsilon$  a megfelelő hibákat jelöli). Az illesztés 22,5-50 MPa között érvényes, kivéve  $C_{V}$ -t, ahol csak 45 MPa-ig.

ez káros nyomás és hőmérséklet oszcillációkat okozhat a rendszerben. Stacionárius áramlásnál a Widom vonalaknak megfelelő hőmérsékletnek és nyomásnak konkrét térbeli helyek feleltethetők meg; a rendszer tervezésekor figyelni kell arra, hogy ezeken a helyeken ne legyen az áramlást és hőátadást bonyolító elem (szelep, szűkület, hurok, stb.). Az általunk kiszámolt Widom-térképek az ilyen tervezéseknél is hasznosak lehetnek.

#### 5.3. Termohidraulikai kódok használhatósága a szuperkritikus régióban

Nukleáris létesítmények biztonságos tervezéséhez és működtetéséhez sok nemnukleáris problémát is meg kell oldani, ezek egy része a rendszerben áramló folyadékok és gázok/gőzök áramlásához és hőátadásához kapcsolódik; az ezekkel foglalkozó terület a termohidraulika. Mivel ezek a problémák gyakran nem skálázhatók (azaz nem lehet őket kísérletileg egy kis modellen vizsgálni) és a valós léptékű modellek gyakran elérhetetlenek, ezért a problémák egy részét speciális programok, ú.n. termohidraulikai kódok segítségével vizsgálják. Ezek a programok általában több éves vagy évtizedes fejlesztőmunka eredményei, többszörösen ellenőrizték őket és speciális engedélyeztetési eljárásokon is átestek. Mivel ezek a kódok folyadékokra és gőzökre is jól használhatók, ezért kezdetben természetesnek vették, hogy a szuperkritikus víz termohidraulikai leírására is jók lesznek különösebb változtatás nélkül. Nem így történt, a számítások gyakran hibásak voltak erre az újfajta hűtőközegre. Mivel a fent leírtak (évtizedes fejlesztés – ellenőrzés – engedélyeztetés) miatt nem egyszerű új kódot fejleszteni, ezért a kutatók arra törekedtek, hogy a létezőket minimális változtatással alkalmassá tegyék a számításokra. Mi is ezt az utat választottuk (**Imre és Tiselj 2012**). Nagy segítségünkre volt az a felismerés, hogy egyes kódoknál a pontatlanságok nagy része a víz tulajdonságainak mennyiségileg hibás leírásából ered; ezt a hibát a Widom-régióban tanúsított anomális viselkedés okozza.



5.7. ábra: Az izoterm kompresszibilitás ( $\kappa_T$ ) hőmérsékletfüggése szubkritikus (12,46 MPa) és szuperkritikus (23, 25 és 30 MPa) nyomásokon. A jobb láthatóság kedvéért az y-tengely logaritmikus.

5.8. ábra: A maximális hiba *becslése* táblázatos adatok interpolációjánál (ld. a szövegben). Az ábrán a moláris izobár fajhő (C<sub>pm</sub>) becslésének menetét ábrázoljuk, 25 MPa-n, a jobb láthatóság miatt 2 K-es lépésközzel (ez valójában WaHa3-nál 1 K). A maximális abszolút hibát а kettősfejű vastag nyíl jelzi.

A kódok egy része- a számítások felgyorsítása érdekében – a folyadék tulajdonságait (sűrűség, belső energia, stb.) egy külső (programon kívüli) táblázatból veszi. Ezt teszi az általunk vizsgált WaHa3 nevű kód is (Tiselj és tsai. 2004, Barna és Ézsöl 2011), hasonlóképp az alapját képező RELAP kóddal (RELAP 2006). Ez a módszer többek között a flexibilitást is szolgálja; a táblázatok cseréjével kódok más folyadékokra is használhatók (pl. a WaHa3-at higanyra is használtuk (*Barna és tsai. 2008*)). A táblázatban ezek az adatok egy hőmérsékletnyomás mátrix különböző pontjaiban vannak megadva. A WaHa3-ban a tulajdonságok 1 fokos lépésekben vannak megadva (a nyomások száma hőmérséklet-függő); a közbülső értékeket lineáris interpolációval számítják ki. Az 5.7. ábrán jól látható, hogy egy nyomottvizes reaktornál, amely 12,46 MPa nyomáson (ez a Pakson is használt VVER 440-es reaktorok-beli nyomás) és szubkritikus hőmérsékleten (a VVER 440-es hőmérséklet-tartományában) az izoterm kompresszibilitás lassan és simán változik, míg szuperkritikus

nyomásokon és hőmérsékleteken ez már nem igaz, ezért itt a lineáris interpolációval kapott értékek gyakran csak nagy hibával közelítik a valós értékeket. Ezt az 5.8. ábrán demonstráltuk, az ugyancsak erős maximummal rendelkező moláris izobár fajhő esetében (az m a moláris mennyiséget jelzi). Triviális, hogy a maximális hiba a Widom-csúcsnál (vagy pl. a sűrűség esetében az inflexiós pontnál) lesz.

Az alábbi mennyiségeket és maximális hibáikat számoltuk ki:

C<sub>pm</sub> moláris izobár hőkapacitás

C<sub>Vm</sub> moláris izokor hőkapacitás

ρ sűrűség

U<sub>m</sub> teljes moláris belső energia

α<sub>p</sub> izobár hőtágulási együttható

κ<sub>T</sub> izoterm kompresszibilitás

Ezek a mennyiségek bármely állapotegyenletből kiszámolhatók, bár a teljes  $U_m$ -re vannak bizonyos megkötések. Mi – az eddigiekhez hasonlóan – a Wagner-Pruß féle IAPWS állapotegyenletből (Wagner és Pruß 2002) számoltuk ki a fenti mennyiségeket a ThermoC program segítségével (Deiters 2006). Ezek után a maximális relatív hibát az alábbi képlettel számoltuk ki:

$$\varepsilon_{x}(T) = \frac{\left| \frac{x_{max}\left(T - \frac{\Delta T}{2}; T + \frac{\Delta T}{2}\right) - \frac{x\left(T - \frac{\Delta T}{2}\right) + x\left(T + \frac{\Delta T}{2}\right)}{2} \right|}{x_{max}\left(T - \frac{\Delta T}{2}; T + \frac{\Delta T}{2}\right)}$$
5.2

ahol x(T) az adott mennyiség T hőmérsékleten,  $x_{max}(T_1, T_2)$  az x mennyiség maximális értéke a  $(T_1, T_2)$  intervallumban és  $\Delta T$  a táblázatban használt hőmérséklet-lépések nagysága  $(T_2 - T_1)$ ; ez a WAHA3-nál általában 1 K. Az 5.2. táblázatban az adatok  $x(T - \Delta T/2)$  és  $x(T + \Delta T/2)$  értékeknél vannak megadva.

Nyilvánvaló, hogy minél sűrűbb osztásközű a táblázat (azaz  $\Delta T$  minél kisebb), annál kisebb lesz a hiba; ha viszont a táblázat túl nagy, a kezelése esetleg megnövelheti a futási sebességet, ami valós idejű szimulációknál problémát jelent. A célunk az volt, hogy az interpolációval kapott, WaHa kódban használt mennyiségek hibája ne lehessen nagyobb a szuperkritikus esetben, mint a szubkritikus (12,46 MPa) esetben. Ehhez kiszámoltuk a relatív hibákat 12,46, 25 és 30 MPa-ra és megnéztük, mekkora  $\Delta T$  értéknél lesz olyan kicsi a hiba a 25 és 30 MPa-s esetben, mint 12,46 MPa-nál. Különböző  $\Delta T$  értékeket használva, a relatív

hibák a 12,46 MPa és 25 MPa esetre az 5.9. és 5.10. ábrákon láthatók; 30 MPa esetében itt helytakarékosság miatt nem ábrázoltuk őket, de az adatok máshol megtalálhatók (**Imre és Tiselj, 2012**). A teljes  $\Delta T$ -függés a három nyomásra az 5.11. ábrán és az 5.2. táblázatban látható. A fűrészfog-szerű ugrások azt jelzik, hogy az interpoláció relatív hibája összemérhető az állapotegyenletből kapott "pontos" adatok hibájával. Az ilyen kis hibaértékeket már nem kell számszerűen vizsgálni, elhanyagolhatónak tekinthetők.

ΔΤ	$C_{pm}$	$C_{Vm}$	ρ	$U_m$	$\alpha_p$	κ <sub>T</sub>		
12,43 MPa (300-600 K)								
10	0,138	1,42*10 <sup>-4</sup>	4,08	1,819	0,309	0,522		
5	0,0028	1,90*10 <sup>-5</sup>	3,19*10 <sup>-4</sup>	2,83*10 <sup>-4</sup>	0,0054	0,0088		
1	1,34*10 <sup>-4</sup>	1,96*10 <sup>-5</sup>	5,00*10 <sup>-5</sup>	3,59*10 <sup>-5</sup>	2,58*10 <sup>-4</sup>	4,04*10 <sup>-4</sup>		
0,5	3,60*10 <sup>-5</sup>	1,79*10 <sup>-5</sup>	5,00*10 <sup>-5</sup>	3,58*10 <sup>-5</sup>	6,79*10 <sup>-5</sup>	1,04*10 <sup>-4</sup>		
0,1	1,90*10 <sup>-5</sup>	1,94*10 <sup>-5</sup>	5,00*10 <sup>-5</sup>	3,60*10 <sup>-5</sup>	5,00*10-5	5,00*10 <sup>-5</sup>		
	•	•	25 MPa	•	•	1		
10	0,637	5,2*10 <sup>-5</sup>	0,0818	0,287	0,667	0,637		
5	0,457	2,43*10 <sup>-4</sup>	0,0544	0,302	0,474	0,457		
1	0,076	1,74*10 <sup>-5</sup>	0,0047	0,057	0,084	0,050		
0,5	0,0049	1,74*10 <sup>-5</sup>	0,0013	0,057	0,014	0,014		
0,1	1,86*10 <sup>-4</sup>	1,74*10 <sup>-5</sup>	7,40*10 <sup>-5</sup>	0,022	0,0012	7,88*10 <sup>-4</sup>		
30 MPa								
10	0,175	6,91*10 <sup>-5</sup>	0,024	0,137	0,190	0,192		
5	0,079	1,70*10 <sup>-5</sup>	0,0093	0,098	0,087	0,055		
1	0,0058	1,72*10 <sup>-5</sup>	3,98*10 <sup>-4</sup>	0,017	0,0058	0,0034		
0,5	0,0013	1,72*10 <sup>-5</sup>	1,13*10-4	0,011	0,0011	8,7*10 <sup>-4</sup>		
0,1	5,00*10 <sup>-5</sup>	1,77*10 <sup>-5</sup>	4,29*10 <sup>-5</sup>	0,0015	7,76*10 <sup>-5</sup>	7,89*10 <sup>-5</sup>		

5. 2. táblázat: A vizsgált mennyiségek relatív hibája a táblázatból való lineáris interpoláció után, 12,46, 25 és 30 MPa nyomáson, különféle hőmérséklet-lépéseknél (10 K, 5 K, 1 K, 0.5 K és 0.1 K).

Mint már említettem, a WaHa3 kódban  $\Delta T$ =1K. Normál nyomottvizes reaktori körülmények között (12,46 MPa) ekkor a vizsgált mennyiségek mindegyikének 0,1% alatt lesz a relatív hibája; ez a pontosság tökéletesen megfelel a termohidraulikai számítások legtöbbjéhez. 25 MPa-n a helyzet megváltozik. Továbbra is 1 K-es hőmérsékletlépéseket használva a Widom-régióban a hibák jelentősen megemelkednek; a sűrűségé kb. 0,5% lesz, míg pl. a hőtágulásé kb. 8%. A helyzetet súlyosbítja, hogy a hibák viszonylag széles hőmérséklettartományban nagyok maradnak, pl. az izobár hőkapacitás hibája egy kb. 9

Kelvines intervallumban (652,7-661,5 K) 1% felett marad. Ezek a hibák már jelentősen leronthatják a termohidraulikai számítások pontosságát.



A probléma háromféleképp oldható meg. A legegyszerűbb, ha a külső táblázatban az adatokat kisebb hőmérséklet- (és nyomás-) léptékkel adjuk meg.  $\Delta T=0,1$  K esetén (25 MPa-n) a relatív hiba ( $U_m$  kivételével) mindenütt 0,1 % alatt maradna, ez megegyezik a szubkritikus víznél fellépő hibákkal, így a kódok pontossága nem csökkenne. A kezelendő adathalmaz sem lenne sokkal nagyobb, ugyanis csak a Widom-régióban lenne szükség erre a sűrítésre.



Hasonló hatással járna, ha az üzemi nyomást emelnék meg, pl. 30 MPa-ra, akkor már  $\Delta T$ =1 K esetén is "majdnem" elég kicsik a hibák, míg 0,5 K esetén már valóban kellően kicsik lennének. Egy kicsit furcsának tűnhet, hogy egy numerikus probléma megoldására a valós rendszert akarjuk megváltoztatni, de ennek a lépésnek más előnyei is lennének, ezekkel a következő részekben bővebben foglalkozunk. Ez azért is fontos, mert egyes koncepciókban szerepel a 25 MPa-nál magasabb üzemi nyomás.





5.11. ábra: A maximális relatív hiba értéke a vizsgált mennyiségeknél ( $C_{pm}$ ,  $C_{Vm}$ ,  $\rho$ ,  $U_m$ ,  $\alpha_p$  és  $\kappa_T$ ) különböző nyomásokon és hömérsékletlépéseknél.

Harmadik megoldásként pontosabb interpoláció használata is szóba jöhet. Ez olyan kódoknál lenne egyszerű, ahol maga az interpoláció is a kódon kívül, vagy annak egy jól meghatározható, könnyen lecserélhető részében történik.

Természetesen a fentiek mellett még más okai is lehetnek annak, amiért egy nyomottvizes esetben jól használható kód rossz eredményeket ad szuperkritikus vízre. Pl. a belső energia Widom-vonalon vett zérus értéke is okozhat numerikus problémákat (nullával való osztás), ám ezek a numerikus módszerekben szokványos "trükkökkel" (pl. ez esetben a zérus értékek fix, nemzéró értékkel való helyettesítése) könnyen megoldhatók.

### 5.4. Szervetlen szennyeződések hatása a szuperkritikus víz Widom-régióbeli viselkedésére

A szuperkritikus víz egy eddig általam nem említett tulajdonsága az, hogy oldószerként drasztikusan különbözik a normál folyékony víztől. Míg a normál vízben szerves anyagok kevésbé, szervetlen anyagok jobban oldódnak, a szuperkritikus víz többé-kevésbé fordítva viselkedik (Kritzer 2004). Ennek első ránézésre atomreaktorok esetében nem sok jelentősége van; szerves anyagok (amiket jól oldhatna a szuperkritikus víz) nem gyakran
kerülnek bele a keringési rendszerbe, míg a szervetlenek (pl. oxidációs termékek) pedig nem fognak feloldódni, azaz kiszűrhetők.

A szuperkritikus víz oxigén jelenlétében nagyon agresszíven viselkedik; az SCWRfejlesztés egyik megoldandó problémája még ma is a megfelelően ellenálló szerkezeti anyagok kutatása (Kritzer 2004, *Horváth és tsai. 2009*). Normál üzemi körülmények között az oxigén mennyisége kellően alacsonyan tartható, ekkor a korrózió nem okoz megoldhatatlan problémákat. Ilyenkor a beoldódott korróziós termékek (vas és ötvözőanyagainak oxidjai és hidroxidjai) koncentrációja összeadva is a *ppm* (10<sup>-6</sup>) szinten marad (Uchida és tsai. 1987). Azt hihetnénk, hogy ilyen kis mennyiség nem okoz túl sok problémát, de sajnos nem így van. A fejezet eddigi részeiben ismertetett eredményeinket (a Widom-zóna helyzetét és benne a tulajdonságok változását) már ekkora koncentráció is jelentősen befolyásolhatja.

Mivel a számunkra fontos korróziós termékek oldhatóságára nem állnak rendelkezésre adatok, ezért a számításainkban a probléma "állatorvosi lovát" a nátrium kloridot használtuk. A NaCl normál körülmények között (szobahőmérsékleten és légköri nyomáson) nagyon jól oldódik vízben; egy literben több mint 400 gramm oldható fel. Szuperkritikus körülmények között ez jelentősen megváltozik; az 5.12. ábrán a NaCl oldhatóságának változása látható 25 MPa-n a Widom-régióban (Martynova 1976). Ugyancsak látható a sűrűség változása és a hozzá tartozó Widom-pont, ökölszabályként gyakran korreláltatják egymással a két mennyiséget.



5. 12. ábra: A NaCl vízben vett telítési koncentrációja (jobb skála) és a tiszta víz sűrűsége (bal skála) a Widom hőmérséklet (pontozott vonal) körül, 25 MPa nyomáson.

Láthatjuk, hogy a számunkra fontos régióban az oldhatóság 300-700 ppm között változik. A sótartalom két mennyiségre, az izoterm kompresszibilitásra és az izobár hőkapacitásra gyakorolt hatását vizsgáltuk meg a 0-300 ppm tartományban (feltételezve hogy a 300 ppm feletti rész úgyis kiválik a Widom hőmérséklet felett), 25 MPa-n. Kis koncentrációjú második komponens esetén gyakran feltételezik, hogy a második komponens

csak a kritikus pont helyzetét változtatja, mi is ezt tettük. Ezután kiszámoltuk a vizsgált mennyiségeket, redukált hőmérséklet és nyomás-térbe képeztük őket (a redukált mennyiségeket a tiszta víz kritikus mennyiségeivel való osztással kaptuk), majd a sós víz kritikus mennyiségeivel visszatranszformáltuk őket. A sós víz kritikus mennyiségei Driesner (2007) cikkéből származnak. A kapott kompresszibilitás és fajhő mennyiségek jó egyezésben vannak az ugyancsak Driesner (2007) által ismertetett kísérleti eredményekkel.



5.13. ábra: Izoterm kompesszibilitás (a) és izobár hőkapacitás (b) tiszta vízben (folytonos vonal) és 300 ppm koncentrációjú NaCl oldatban (szaggatott vonal) a Widom-csúcsok környékén, 25 MPa nyomáson. A csúcsértékeket feltüntettük az ábrákon.



5.14. ábra (a): A Widom-vonalak helyzete különböző sókoncentrációknál (tiszta víz: négyzet; 100 ppm: kör; 200 ppm: felfele álló háromszög, 300 ppm: csúcsán álló háromszög). A vastag vonal a kritikus pont mozgását jelzi. (b): a Widom-hőmérséklet koncentráció-függése 25 MPa-n a két vizsgált mennyiségnél (üres négyzet: kompresszibilitás; teli négyzet: hőkapacitás).

Az 5.13. ábrán 300 ppm NaCl izoterm kompresszibilitásra és izobár hőkapacitásra gyakorolt hatását mutatjuk, közvetlenül a Widom-csúcsok környékén. Jól látható, hogy a tiszta vízhez (folytonos vonal) képest a sós víz (szaggatott vonal) esetében a csúcsok több

fokkal elmozdultak a magasabb hőmérsékletek irányába, valamint magasságuk is kisebb lett. Láthatjuk, hogy a 300 ppm NaCl hozzáadása 2,6-2,7 K-nel eltolta a csúcsot; ez a hatás megegyezik 7 bar nyomásnövekedés (25 MPa-ról 25,7 MPa-ra) hatásával. Az 5.14. ábrán a Widom-vonalak elmozdulása látható a növekvő só-koncentráció függvényében. 25 MPa-on a Widom-csúcshoz tartozó hőmérséklet elmozdulása lineárisnak tekinthető, értéke mindkét mennyiségnél (kompresszibilitás és fajhő) kb. 0,0084±0,0006 K/ppm, azaz 1 K eltolódáshoz kb. 90-100 ppm szennyeződés kell. Bár ez nem tűnik nagy értéknek, de mint említettük, stacioner áramlásnál a cső egy-egy pontja közvetlenül megfeleltethető egy-egy hőmérsékletnek; előfordulhat, hogy a 658 K-nek megfelelő pont még egy egyenes csőszakaszon van (ahol a Widom-vonalak környékén fellépő anomáliák nem okoznak túl sok gondot), míg a 659 K-es már egy kanyarban vagy szelepnél, ahol a komplexebb geometria miatt az anomáliák is több problémát okoznak. Durva becslést készítettünk a már említett HPLWR reaktormodellre, itt 1 K eltolódás (stacionárius áramlásnál) pár cm eltolódásnak felelhet meg.

Amennyiben egy termohidraulikai (vagy egyéb) számításban a tiszta víz adatait használjuk enyhén szennyezett víz helyett, akkor a Widom-régió kivételével a hiba elenyésző lesz, ott viszont nem. Láthatjuk az 5.13. ábrán, hogy pl. 660,9 K-en (a sós víz kompresszibilitás-csúcsának helyén) a tiszta víz és a sós víz kompresszibilitása jelentősen eltér (0,366 1/MPa sós vízre, 0,299 1/MPa tiszta vízre), a különbség 30 % és más hőmérsékleteken még ennél nagyobb is lehet. Kétféle hibát számoltunk ki. Elsőként azt néztük meg, hogy a tiszta vízhez tartozó Widom-hőmérsékleten mekkora lesz a két vizsgált válaszfüggvény relatív változása:

$$\varepsilon_{1,x} = \frac{\left| x_{\text{cont}}(T_{\text{W,pure}}) - x_{\text{pure}}(T_{\text{W,pure}}) \right|}{x_{\text{pure}}(T_{\text{W,pure}})}$$
5.3

ahol az  $x_{cont}(T_{W,pure})$  a szennyezett víz adott nyomáson és sókoncentrációnál vett x válaszfüggvényének értéke a tiszta víz Widom-hőmérsékletén,  $x_{pure}(T_{W,pure})$  pedig a tiszta víz x válaszfüggvénye, ugyanezen a nyomáson és hőmérsékleten.

A második hiba a csúcsmennyiségek relatív változása:

$$\varepsilon_{2,x} = \frac{\left| x_{\text{cont}}(T_{\text{W,cont}}) - x_{\text{pure}}(T_{\text{W,pure}}) \right|}{x_{\text{pure}}(T_{\text{W,pure}})}$$
5.4

A kétfajta hiba nagyságának koncentrációfüggése az 5.15/a és b ábrákon látható. Bár ezekben az esetekben a koncentráció-függés már nem teljesen lineáris, de az eltérés még itt sem nagy. A tiszta víz Widom-hőmérsékletén (25 MPa nyomáson) vett értékek hibájának



5.15. ábra: A két válaszfüggvény relatív változása az 5.3. egyenlet (a) és az 5.4. egyenlet (b) alapján. Az izobár hőkapacitást teli, az izoterm kompresszibilitást üres négyzetek jelzik.

 $(\varepsilon_{1,x})$  koncentráció-függése 0,00190±0,00031 1/ppm kompresszibilitásnál, 0,0016±0,0002 1/ppm a hőkapacitásnál; ezek 10 ppm szennyeződésre 1,9 % és 1,6 % hibát eredményeznek (emlékezzünk, hogy pár oldallal korábban pár tized százalékra szorítottuk le a hibákat, tehát ezek az eltérések figyelembe veendők a termohidraulikai számításoknál). A csúcsértékek relatív változása ( $\varepsilon_{2,x}$ ) kisebb, koncentráció-függése 0,000740±0,000091 1/ppm kompresszibilitásra, 0,000660±0,000101 1/ppm hőkapacitásra. A termohidraulikai kódok átlagos pontosságát ilyen kis hibák általában nem zavarják, de azért nem árt tudni róluk.

Az eredmények alapján feltételezhetjük, hogy a beoldódott oxidációs termékek (amelyek össz-koncentrációja pár ppm lehet) együtt el tudják tolni annyira a Widomvonalakat, hogy az ezzel okozott problémák már észrevehető eltéréseket okozhatnak a tiszta víz adatait használó termohidraulikai számítások eredményei és a valódi jelenségek között. Ezért egyrészt ajánlott a szennyeződések hatását jól leíró állapotegyenletek kidolgozása, a tiszta víz adatai helyett szennyezett vízre vonatkozó, mért vagy számított adatok használata, illetve - a másik irányból közelítve meg a problémát – a szennyeződések minél gyorsabb és minél tökéletesebb eltávolítása.

Ez utóbbinak egyéb előnyei is lennének. Bár a szennyeződések egyéb hatásaival csak keveset foglalkoztunk (*Horváth és tsai, 2012*), egy bekezdés erejéig mégis szeretnék rá kitérni. Az 5.12. ábrán látható, hogy az oldhatóság jelentősen csökken a Widom-régión áthaladva, azaz amennyiben az oldat elég nagy koncentrációjú, akkor a forróbb helyeken kiválhat belőle a beoldott anyag egy része. Hodes és társai (2004) igen érdekes kísérletet végeztek; szuperkritikus vízben nátrium-szulfátot oldottak fel és egy zárt körben áramoltatták az oldatot. A kör egy pontján egy fémrúd nyúlt be, amelynek hőmérséklete a megfelelő

Widom-hőmérsékletnél magasabb volt; a kb. 1 cm vastag rúd 15 percen belül a duplájára hízott a rajta kiváló anyagtól. Természetesen ilyen durva effektusra nem számíthatunk, de fel kell készülni arra, hogy a reaktor zónájában (ahol a hőmérséklet az üzemi nyomásnak megfelelő Widom-hőmérséklet felett lesz) a szerkezeti anyagokon kiválhatnak a hidegebb részeken beoldódott oxidációs termékek, ezzel rontva a hőátadást és az áramlási tulajdonságokat. Több éves működésnél a kivált anyag mennyisége már jelentős lehet. Ezt elkerülendő, ezeknek a koncentrációját állandóan jóval a Widom-hőmérséklet feletti oldhatósági határ alatt ajánlott tartani.

#### 5.5. Szimultán vízütés és robbanásszerű forrás szuperkritikus vizes rendszerekben

A fejezet utolsó részében az egyszerre történő vízütés – robbanásszerű forrás jelenségével szeretnék foglalkozni (*Imre és tsai. 2009*, **Imre és tsai. 2010a**). Mindkét jelenség jól ismert, nemcsak atomerőműveknél, de mindenhol, ahol túlhevített folyadékok (Abbasi és Abbasi 2007) vagy túlhűtött gőzök fordulnak elő, de ez az egyetlen rendszer, ahol egyszerre, egymáshoz közel is előfordulhatnak. Ennek oka a stabilitási határok és a szuperkritikus zóna egymáshoz viszonyított helyzete.

A robbanásszerű forrással (amit még a magyar nyelvű szakirodalomban is gyakran "flash" néven említenek) korábban már foglalkoztunk, de a vízütéssel – egész pontosan a kondenzáció-indukált vízütéssel - még nem, ezért pár szót szeretnék írni erről a jelenségről. Kondenzáció-indukált vízütés akkor következik be, amikor egy telített gőzzel teli térrészbe hideg folyadék áramlik be; ekkor a gőztér lehűl, a gőz túltelítetté válik (ez ugyanolyan metastabil állapot, mint a túlhevített vagy negatív nyomású folyadékállapot), majd hirtelen cseppekké kondenzál, így térfogata jelentősen lecsökken (ld. pl. *Barna és tsai 2010*, Barna és Ézsöl 2011). A térfogat (és nyomás) csökkenése miatt a korábban gőzzel telt térrészbe nagy sebességgel beáramlik a folyadék, ami a falnak vagy az esetleg másik irányból is érkező folyadékfrontnak ütközve kalapácsütés-szerű hangot ad ki<sup>21</sup>. Ezt az ütközést lökéshullámok kísérik, amik a rendszerben komoly károkat tudnak okozni, ezért a vízütés elkerülendő (bár pl. vészhűtésnél igen nehéz elkerülni). A korábban említett WaHa3 kód – egyéb áramlási problémák mellett – ennek a jelenségnek a tanulmányozására is alkalmas (WaHa=Water Hammer).

<sup>&</sup>lt;sup>21</sup> A vízütéssel (bár nem a kondenzáció-indukált fajtával) gyakran találkozhatunk, amikor egy régóta nem használt csapot kinyitunk; a hang és a csap "rugása" mindenkit meggyőzhet arról, hogy a folyamatban nagy energiák szabadulhatnak fel.

dc\_843\_14



5.16. ábra: Az SCWR egyszerűsített, de topológiailag korrekt áramlási köre, a szuperkritikusság miatt  $T_{max} > 647,09$  K, p > 22,06. A nyíl a keringés irányát jelzi.



Gőznyomás görbe ábra: (folytonos vonal), folyadék-gőz stabilitási görbe (szaggatott vonal), gőz-folyadék stabilitási görbe (pontozott vonal) és az izoterm kompresszibilitás Widom vonala (szaggatottpontozott szürke vonal) van der Waals (a), *Redlich-Kwong* Deiters *(b)* és (c) állapotegyenlettel számolva. A rövid-szaggatott vonal az SCWR normál működési tartományát

Ahhoz, hogy ilyen vízütés bekövetkezzen, szükséges hogy a rendszerben levő gőz egy része metastabillá váljon; a robbanásszerű forráshoz pedig az szükséges, hogy a rendszerben levő folyadék egy része metastabillá váljon; ez fizikailag azt jelenti, hogy a hőmérséklet-

nyomás tér olyan állapotaiba kell kerülniük, amik a megfelelő stabilitási határok és a gőznyomásgörbe között vannak.

A számításainkban egy nagyon egyszerű áramlási rendszert használunk, egy önmagába záródó csövet (tóruszt), aminek az alját fűtjük, a tetejét hűtjük; a maximális hőmérséklet a rendszer legalsó, a minimális a legfelső pontján van (5.16. ábra). A víz tulajdonságait három különböző állapotegyenlettel számoltuk a van der Waals, Redlich-Kwong és Deiters állapotegyenlettel (van der Waals 1910, Redlich és Kwong 1949; Deiters 1983)<sup>22</sup>. A három állapotegyenlettel számított fázis- és stabilitási diagramok az 5.17. ábrán láthatók.

Mint már korábban is említettük, a stabilitási görbéket csak a megfelelő irányból (azaz a megfelelő fázisból) közelítve lehet látni. A folyadék-gőz spinodális csak a folyadék számára, míg a gőz-folyadék spinodális csak a gőz számára bír jelentőséggel. Az 5.17 ábrán láthatjuk, hogy az SCWR működési intervallumának egy része a gőz-szerű, másik része a folyadék-szerű szuperkritikus régióban van. Ezekből az állapotokból egy nyomáseséssel járó esemény<sup>23</sup> (pl. csőtörés) során a fluid fázisátmenet nélkül eljuthat a normál gőz- vagy folyadékfázisba, ahonnan további nyomás- és/vagy hőmérséklet-változás hatására beléphet az állapotának megfelelő metastabil régióba, ahol kondenzáció-indukált vízütéssel vagy robbanás-szerű forrással relaxálódhat. Mivel a csőben nyomásesés előtt egyszerre volt jelen a gőz-szerű és folyadék-szerű fázis, ezért nyomásesés után a cső különböző részein közel egy időben jelentkezhet a vízütés és a robbanásszerű forrás.

A továbbiakban megpróbáljuk megbecsülni, hogy ezek a folyamatok mekkora primer nyomáshullámot keltenek, azaz abszolút értékben mekkorát ugrik a nyomás, ha a maximálisan túlhevített folyadék vagy túlhűtött gőz visszaugrik a stabil fázisba. Ilyen esetben a konkrét elérési út ismerete híján a folyamatot izobár és izoterm lépésekre bontjuk. Ha eltérnénk az izoterm közelítéstől, akkor a végső nyomásugrás kisebb lenne (Barten és tsai. 2008), de amíg a pontos trajektória nem ismert, jobb a konzervatívabb becslést alkalmazni.

Az 5.18. ábrán látott esetben az áramlási csőben leesik a nyomás (ebben az esetben 5 MPa-val, azaz 20 MPa-ra). Az áramlási kör alacsonyabb hőmérsékletű részén levő hűtővíz

<sup>&</sup>lt;sup>22</sup> Ez a számítás még az előtt született, hogy kimutattuk volna az IAPWS állapotegyenlet felhasználhatóságát magas hőmérsékletű metastabil rendszereknél (**Imre és tsai. 2014**), ezért igyekeztünk "szélsőséges" állapotegyenleteket használni és feltételeztük, hogy így kapunk egy maximum-minimum intervallumot.

<sup>&</sup>lt;sup>23</sup> Az ilyen események (balesetek) szakszóval a "hűtőközeg kimaradás okozta baleset" (Loss of Coolant Accident) kategóriába tartoznak, gyakran LOCA-ként hivatkoznak rájuk. Bár az okuk nem mindig a cső sérülése, gyakorta – kissé következetlenül - a csőtöréses balesetek szinonimájaként is használják.

így normál, szubkritikus nyomású és hőmérsékletű vízzé válik (5.18/a ábra). A körben tovább haladva a hőmérséklete emelkedni kezd; kellően nagy áramlási sebességet és tiszta folyadékot feltételezve bejuthat a túlhevített (metastabil) tartományba (5.18/b ábra, A pont), ahol hirtelen elveszti metastabilitását (B pont) és termosztált körülmények között (a körben a hőmérsékletet közben állandóan tartjuk) robbanásszerű forrással stabilizálódik, azaz egy izoterm lépéssel visszaugrik a gőznyomás görbére (C pont), miközben a nyomás  $\Delta p$  értékkel megnő. A  $\Delta p$  értéken adott rendszernél csak a kezdeti nyomásesés nagyságától függ (az 5.18. ábrán ez 5 MPa volt).



5.18. ábra: 5 MPa nyomásesés hatása a szuperkritikus kör alacsony hőmérsékletű részén, széles nyomás- és hőmérséklet-tartományban (a) és nagyítva (b). A rövid szaggatott vonal az SCWR-HPLWR normál működési körülményeit jelöli, a szürke négyzet a nyomásesés kezdetét jelzi. A szaggatott vonalak a stabilitási határok, a folytonos vonal a víz gőznyomás görbéje. A nyilak az izoterm nyomásesést, az azt követő izobár felmelegedést és a forrás utáni nyomásugrást mutatják. A betűvel jelölt állapotok leírása a szövegben található.

Az 5. 19. ábrán azt láthatjuk, hogy mi történik mindeközben a magasabb hőmérsékletű helyeken levő szuperkritikus vízzel. Nyomásesés után fázisátmenet nélkül normál gőzzé válik (5.19/a ábra), ezután a körben tovább haladva és lehűlve belép a metastabil túlhűtött gőz-tartományba (A pont), majd metastabilitását elvesztve cseppekké kondenzálódik (B pont) és nyomáseséssel stabilizálódik (C pont). A végső nyomásesés nagysága itt is csak a kezdeti nyomáseséstől függ.

A számításainkban igyekszünk a lehető legszélsőségesebb esetet feltételezni, azaz azt az esetet, amikor a gőz vagy folyadék annyira metastabil lesz, hogy már majdnem eléri a stabilitási határt. Az 5.20. ábrán azt láthatjuk, hogy ebben az esetben különböző kezdeti nyomásesés értékekhez mekkora végső nyomásváltozás tartozik. Láthatjuk, hogy kb. 3 MPa nyomásesésig (azaz amíg a kritikus nyomás alá nem csökken a rendszer nyomása) nem

történik semmi; ez nem is meglepő, hisz ekkor a rendszer szuperkritikus marad. A baj az ennél nagyobb nyomásoknál lesz. 12 MPa kezdeti nyomásesésnél a különböző állapotegyenletek szerint a már amúgy is sérült csőnek még el kell viselnie egy 2,5-4 MPa nagyságú extra lökéshullámot (ne feledjük, a vízütés nyomásesését is követi egy pozitív hullám), ami tovább roncsolhatja a csövet. Látható, hogy a nyomáshullám nagysága erősen függ az általunk választott állapotegyenlettől; pl. a Deiters állapotegyenlet esetében több mint 50 %-kal nagyobb, mint a van der Waals esetben; ez is azt igazolja, hogy a metastabil állapotok számításához szükség van egy pontos állapotegyenletre.



5.19. ábra: 5 MPa nyomásesés hatása a szuperkritikus kör magas hőmérsékletű részén, széles nyomás- és hőmérséklet-tartományban (a) és nagyítva (b). További magyarázat a szövegben és az 5.18. ábra aláírásában található.



5.20. ábra: A hirtelen fázis-átmenetet követő nyomás-változás abszolút értéke (abs(p(C)-p(B))) a kezdeti nyomásesés függvényében, három különböző állapotegyenlettel számolva (D): Deiters; RK: Redlich-Kwong; vdW: van der Waals). A folytonos görbe a forrásnál bekövetkező hirtelen nyomásváltozást, míg a szaggatott a hirtelen kondenzációnál bekövetkező nyomásváltozást jelzi.

A további roncsolást kétféleképp lehet elkerülni. Az egyik a már korábban is említett normál üzemi nyomásnövelés; egy 30 MPa nyomáson működő reaktornál a fenti problémák nem jelentkeznek kb. 8 MPa nyomásesésig, csupán az ennél nagyobb esést okozó csőtöréseknél. A másik megoldás egy olyan biztonsági rendszer használata, amely az áramlási

rendszernek a stabilitási határokhoz közeli részein, baleset esetén is meg tudja annyira növelni a nyomást, hogy a rendszer visszajut a szuperkritikus tartományba, így elkerülve a vízütést és a forrást (ld. a 21. ábrát).. Stacionárius áramlásnál ez a rész (illetve részek, a teljes keringési körnek két ilyen szakasza lesz) jól körülhatárolhatók, így a feladat nem megoldhatatlan. Ezt a feladatot pl. a megfelelő helyeken elhelyezett nagynyomású gyors hidroakkumulátorok láthatnák el.



5. 21. ábra: Egy lehetséges T-p trajektória a nyomásesést követő hirtelen fázisátmenet elkerülésére; a nyomásesés-hullámot a gőznyomásgörbén levő B pont előtti A pontban meg kell szüntetni, ekkor a rendszer nem válik metastabillá.

#### 5.6. Összefoglalás

Ebben a fejezetben azokat a kutatásokat tekintettem át, amelyekben a szuperkritikus vizet vizsgáltuk abból a szemszögből, hogy mennyire lenne alkalmas atomerőművi hűtőközegnek. A kutatások során megállapítottuk, hogy a szuperkritikus régión belül létezik egy keskeny sáv, ahol termohidraulikai szempontból fontos változások történnek; ez az ú.n. Widom-régió. A kutatások az alábbi eredményeket hozták:

- Megállapítottuk, hogy a különböző fizikai-kémiai mennyiségeknek nem ugyanazon a hőmérsékleten és nyomáson anomális a viselkedésük, így a hőmérséklet-nyomás síkban nem egy Widom-vonal, hanem Widom-vonalak sokasága, illetve egy, az általuk benépesített Widom-régió létezik. A termohidraulikai (hő- és áramlástani) szempontból fontos mennyiségekhez tartozó Widom-vonalakat feltérképeztük. Az anomáliák a kritikus ponttól távolodva csökkennek, kb. 50 MPa nyomás környékén a hatásuk az észlelhetőség alá csökken (Imre és tsai. 2012).
- Megállapítottuk, hogy a nukleáris energetikában használt egyes hő- és áramlástani számítások szuperkritikus régió-beli pontosságcsökkenésének egyik fontos oka oka egyes mennyiségek (pl. izoterm kompresszibilitás, izobár hőkapacitás)

anomálisan gyors változása. Kidolgoztunk egy módszert, amely egyes, széles körben használt termohidraulikai kódok esetében a pontosságot a megkívánt szintre tudja növelni (**Imre és Tiselj 2012**).

- Megállapítottuk, hogy a Widom-vonalak helyzete és a környékükön lévő anomáliák nagysága már kis szennyeződésre is nagyon érzékeny. Modellrendszerként pár száz ppm koncentrációjú NaCl-t használva megmutattuk, hogy már olyan kis szennyeződés is befolyásolhatja a termohidraulikai számítások pontosságát, amekkora előfordulhat az egyébként nagyon nehezen oldódó korróziós termékek beoldódása miatt (Imre és tsai. 2011).
- Megmutattuk, hogy egy szuperkritikus vizet tartalmazó hűtőkörben nyomáseséssel járó balesetek hatására a csőszakasz különböző részein, de nagyjából egyidőben hirtelen kondenzáció (vízütés) és robbanás-szerű forrás következhet be; az ezek által keltett lökéshullámok tovább roncsolhatják a már eleve sérült csöveket (Imre és tsai. 2010a).

## 6. Összefoglalás

A dolgozatomban metastabil folyadékok tulajdonságaival, a stabilitási határok meghatározhatóságával és az ezekkel matematikailag és fizikailag rokonítható, a szuperkritikus tartományban elhelyezkedő Widom-vonalak jelentőségével és leírásával foglalkoztam. A kutatások négy nagyobb csoportra bonthatók, ezekkel a csoportokkal a dolgozat egy-egy fejezete foglalkozott.

A dolgozatban elsőként a tiszta, egykomponensű folyadékok folyadék-gőz fázisátmenetre vonatkozó stabilitásával foglalkoztam. A stabilitási határok kimérhetetlenek, ezért bemutattam egy általunk kidolgozott módszert, ami a folyadék-gőz határréteg esetenként mérhető, gyakrabban csak számítható tulajdonságaiból képes a stabilitási határok helyének becslésére. A határok helyének ismeretében kiválaszthattuk az állapotegyenletek azon csoportját, amely várhatóan jól írja le a metastabil (túlhevített) folyadékok viselkedését. Ezekkel az állapotegyenletekkel kiszámoltuk néhány, nukleáris energetikában fontos túlhevítéses balesetre a balesetkor felszabaduló energia maximumát.

A következő lépésben továbbra is tiszta folyadékoknál maradva megvizsgáltuk egyes átmenetek (üvegesedés, izotróp/nematikus, olvadás/fagyás) kiterjeszthetőségét a metastabil folyadéktartományba. Ehhez szükséges volt, hogy – ha nem is teljesen kimerítően - a szilárd anyagok viselkedését is megvizsgáljuk ilyen körülmények között.

Ezután a két- vagy többkomponensű folyadékokban fellépő folyadék-folyadék fázisátmenet nyomásfüggésével kapcsolatos eredményeket mutattam be. Az egyik cél itt is a metastabil tartományba való kiterjeszthetőség vizsgálata volt, de ehhez egyrészt ki kellett dolgoznunk több olyan módszert is, amely ebben a tartományban képes detektálni a vizsgált fázisátmenetet, másrészt – az általános leíráshoz – meg kellett vizsgálnunk a fázisátmenet viselkedését a stabil fázisoknak megfelelő nyomástartományban is.

Végezetül a szuperkritikus víz viselkedését vizsgáltuk a stabilitási határokkal fizikailag és matematikailag is rokonítható Widom-vonalak környékén. A kutatások célja az volt, hogy megvizsgáljuk a szuperkritikus víz alkalmazhatóságát atomerőművi munka- és hűtőközegként.

A dolgozathoz tartozik két Függelék is. Az első a dolgozatban talán leggyakrabban szerepet kapó speciális állapot, a negatív nyomású állapot előállításával foglalkozik, míg a második a felhasznált állapotegyenletek és a dolgozatban előforduló rövidítések jegyzéke.

#### 6.1. Tézispontok

A kutatási eredmények az alábbi tézispontokban foglalhatók össze.

- Megmutattuk, hogy a stabil régiókban pontos eredményeket adó állapotegyenletek hibás eredményeket adhatnak a metastabil állapotokban, ezért szükség van egy módszerre, amely ezeknek az állapotegyenleteknek a megfelelőségét teszteli, valamely fontos jellemző, pl. a stabilitási határok független kiszámításával. Ennek okán kidolgoztunk egy módszert, amelynek használatával a stabil folyadék-gőz határfelületben levő nyomástenzor úgynevezett tangenciális komponensének extrémumaiból kiszámítható a folyadék-gőz és – kisebb pontossággal - a gőzfolyadék spinodális (Imre és tsai. 2008c, Imre és Kraska 2009, Imre 2013b, Imre és tsai. 2013).
- 2. A fenti módszer helyességét több modellrendszeren (Lennard-Jones argon és Shan-Chen fluid) ellenőriztük, majd meggyőződvén arról, hogy ezeknél a rendszereknél helyes eredményt ad kiszámítottuk a széndioxid, *n*-nonán és víz stabilitási határait. Ezekre az eredményekre támaszkodva kiválasztottuk azokat az állapotegyenleteket, amelyek képesek az általunk kiszámított spinodálisokat visszaadni és így feltehetően pontosan írják le a metastabil állapotú folyadékok egyes tulajdonságait (Imre és tsai. 2008c, Kraska és tsai. 2009a, Braun és tsai. 2013, Imre és tsai. 2013).
- Az így kiválasztott állapotegyenletekkel kiszámítottuk a túlhevített víz robbanásszerű forrásakor felszabaduló energiákat néhány, a paksi atomerőműnél releváns esetre (Imre 2013b).
- 4. Bizonyos közelítéseket alkalmazva a módszert képes arra, hogy a folyadék-gőz spinodálist ki lehessen vele számítani, kizárólag mérhető mennyiségekből (folyadék-gőz felületi feszültség, határréteg vastagság); a módszert a hélium-4 spinodálisának kiszámításával teszteltük (Imre és Kraska 2008).
- 5. Megmutattuk, hogy bár a folyadékoknál alkalmazott stabilitási kritériumok nem alkalmazhatók egy az egyben a szilárd anyagokra, mindazonáltal a szilárd anyagok törése, szakítása sok esetben rokonítható a folyadékokbeli heterogén vagy homogén nukleációval (Imre és tsai. 2008a, Imre és tsai. 2008b)
- 6. Az üvegesedési nyomás és hőmérséklet meghatározására bevezettünk két félempírikus egyenletet, amelyekkel a nyomás-hőmérséklet síkbeli üvegesedési görbén kívül a vizsgált folyadék stabilitási határa is megbecsülhető. Egy új félempírikus egyenletet javasoltunk, amely képes leírni a nyomás-hőmérséklet

térbeli üvegesedési, izotróp-nematikus és olvadáspont-görbéket még olyan esetekben is, amelyekben ezek anomálisan viselkednek, valamint kiterjeszthető p<0 nyomásokra is (folyadék-kristályoknál a kiterjeszthetőséget kísérlettel is demonstráltuk) (**Drozd-Rzoska és tsai. 2007a, Drozd-Rzoska és tsai. 2007b, Drozd-Rzoska és tsai. 2008**)

- A fenti egyenlet segítségével megmutattuk, hogy egyes anyagoknál az olvadáspont-görbéken talált "törés" nem mindig valós, így nem feltétlenül jelzi egy második folyadékfázis létét (Imre és Rzoska 2010).
- 8. Kidolgoztunk olyan kísérleti módszereket, amelyekkel közvetve vagy közvetlenül mérhető a két- vagy többkomponensű folyadékokban fellépő folyadék-folyadék fázisátmenet olyan esetekben is, amikor a folyadék már metastabil a folyadék-gőz fázisátmenetre (túlhevített vagy negatív nyomású). (Imre és Van Hook 1994, Imre és Van Hook 1997, Imre és Van Hook 1998a, Drozd-Rzoska és tsai. 2004, Drozd-Rzoska és tsai. 2007c, Kraska és tsai. 2009b)
- 9. Megmutattuk, hogy a hőmérséklet-nyomás síkon a korábban gyakran két független keveredési görbeként kezelt alsó és felső kritikus elegyedési hőmérséklet (UCST és LCST) valójában egy görbe lehet; gyakran p<0 nyomáson egyesülnek egy kettős kritikus pontban és ez a pont mindig felette van az illető keverékhez tartozó folyadék-gőz stabilitási határnak (Imre és Van Hook 1994, Imre és Van Hook 1997, Imre és Kraska 2005, Kraska és tsai. 2009b)</p>
- 10. Megmutatuk, hogy polisztirol/oldószer (vagy általánosabban, gyengén kölcsönható polimer/oldószer) rendszereknél az elegyedés nyomásfüggése leírható egy mestergörbével (Imre és tsai. 1999a, Imre és tsai. 1999b, Imre és tsai. 2003b).
- 11. Megmutattuk, hogy a nyomás hatására az oldószerek a korábban használt gyenge és theta kategóriák határát átléphetik; kidolgoztunk egy empírikus módszert, amely ezt figyelembe véve képes leírni az UCST és LCST moltömeg-függését; ennek a leírásnak a paraméterei korrelálhatók a Hansen-féle oldhatósági paraméterekkel (Imre és Van Hook 1996a, Imre és Van Hook 1996b, Imre és Van Hook 1997).
- Megmutattuk, hogy nem elegyedő polidiszperz polimer/polimer pároknál a koncentráció-nyomás térben előfordulnak elegyedési szigetek (Imre és tsai. 2002a, Imre 2003a), ezek segítségével látszólag nem elegyedő polimer-párok keveréke is homogenizálható lehetne.
- 13. Megállapítottuk, hogy a szuperkritikus tartományban különböző fizikai-kémiai mennyiségeknek nem ugyanazon a hőmérsékleten és nyomáson lesz anomális a

viselkedésük, így a hőmérséklet-nyomás síkban nem egy Widom-vonal, hanem Widom-vonalak sokasága, illetve egy, az általuk lefedett Widom-régió létezik. A termohidraulikai (hő- és áramlástani) szempontból fontos mennyiségekhez tartozó Widom-vonalakat feltérképeztük. Az anomáliák a kritikus ponttól távolodva csökennek, kb. 50 MPa nyomás környékén a hatásuk az észlelhetőség alá csökken (**Imre és tsai. 2012**).

- 14. Megállapítottuk, hogy a nukleáris energetikában használt egyes hő- és áramlástani számítások szuperkritikus régió-beli pontosságcsökkenésének egyik fontos oka egyes mennyiségek (pl. izoterm kompresszibilitás, izobár hőkapacitás) anomálisan gyors változása. Kidolgoztunk egy módszert, amely egyes, széles körben használt termohidraulikai kódok esetében a pontosságot a megkívánt szintre tudja növelni (Imre és Tiselj 2012).
- 15. Megállapítottuk, hogy a Widom-vonalak helyzete és a környékükön lévő anomáliák nagysága már kismértékű szennyeződésre is nagyon érzékeny. A termohidraulikai számítások pontosságát már olyan kis koncentrációjú szennyeződés is befolyásolhatja amekkora előfordulhat az egyébként nagyon nehezen oldódó korróziós termékek beoldódása miatt (Imre és tsai. 2011).
- 16. Megmutattuk, hogy egy szuperkritikus vízes hűtőkörben nyomáseséssel járó balesetek hatására a kör különböző részein, egyidejű hirtelen kondenzáció (vízütés) és robbanás-szerű forrás következhet be; az ezek által keltett lökéshullámok tovább roncsolhatják a már eleve sérült csöveket (Imre és tsai. 2010a).

#### 6.2. Az eredmények hasznosíthatósága

Azon szerencsés helyzetben vagyok, hogy a négyből három fejezetnél a bemutatott kutatásaim már eljutottak az eredmények hasznosíthatóságáig, vagy épp csak pár lépésre vannak tőle. A stabilitási határok és a metastabil folyadékok vizsgálata – a bemutatott vizes példa mellett – más, nagy nyomáson és magas hőmérsékletén tárolt folyadékokkal kapcsolatos biztonsági számításoknál is fontos lehet. Nagy nyomású üvegesedési vagy olvadási/fagyási folyamatok leírására sok területen van szükség, bár ezekre a dolgozatban nem tértem ki. A kétkomponensű vizsgálatoknál a polimer-keverékek nyomás-térbeli kompatibilitási szigetei, illetve a kibővített moltömegfüggés-leíró módszer lehet talán a legközvetlenebbül felhasználható. A szuperkritikus rész hasznosíthatóságát kell legkevésbé magyarázni; a kutatások egy, már tervezési fázisban levő reaktorípus biztonsági problémáival foglalkoztak.

## 7. Hivatkozások<sup>24</sup>

## 7.1. A tézisek alapjait képező saját publikációk (a szövegben vastag betűvel jelölve)

Braun, S.; <u>Imre, A.R.</u>; Kraska, T.: Stability limits of n-nonane calculated from molecular dynamics interface simulations, Journal of Chemical Physics, 138(2013)244710

Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S.J., <u>Imre, A.R.</u>: Liquid-liquid phase equilibria in nitrobenzenehexane critical mixture under negative pressure, Physical Chemistry Chemical Physics, 6(2004)2291-2294.

Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S.J., Paluch, M., <u>Imre, A.R.</u>, Roland, C.N.: On the glass temperature under extreme pressures, Journal of Chemical Physics, 126(2007a)164504

Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S.J., <u>Imre, A.R.</u>: On the pressure evolution of the melting temperature and the glass temperature, Journal of Non-Crystalline Solids , 353(2007b)3915-3923

Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S.J., Paluch, M., <u>Imre, A.R.</u>: Critical behaviour in nitrobenzenehexane mixture by approaching the liquid-liquid critical line, Fluid Phase Equilibria, 255(2007c)11-16

Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S.J., Roland, C.M, <u>Imre, A.R</u>.: On the pressure evolution of dynamic properties in supercooled liquids, Journal of Physics: Condensed Matter 20(2008)244103

Imre, A., Van Hook, W.A.: Polymer-Solvent Demixing Under Tension. Isotope and Pressure Effects on Liquid-Liquid Transitions. VII. Propionitrile-Polystyrene Solutions at Negative Pressure, Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics, 32(1994)2283-2287.

Imre, A., Van Hook, W.A.: Liquid-liquid demixing from solutions of polystyrene. 1. A review. 2. Improved correlation with solvent properties. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 25(1996a)637-661(Erratum: 25(1996b)1277)

Imre, A., Van Hook, W.A. : Demixing in polystyrene/methylcyclohexane solutions, Journal of Polymer Science B, Polymer Physics Ed., 34(1996b)751-760.

Imre, A., Van Hook, W.A.: Continuity of solvent quality in polymer solutions. Poor solvent to theta-solvent continuity in some polystyrene solution, Journal of Polymer Science B, Polymer Physics Ed. 35(1997)1251-1259.

Imre, A., Van Hook, W.A.: Liquid-liquid equilibria in polymer solutions at negative pressure, Chemical Society Review, 27(1998a)117-123.

Imre, A.R., Melnichenko, G., Van Hook, W.A.: Liquid-liquid equilibria in polystyrene solutions: the general pressure dependence, Physical Chemistry Chemical Physics, 1(1999a)4287-4292

<sup>&</sup>lt;sup>24</sup> A rendezés elsődleges szempontja az első szerző neve, másodlagos szempontja a megjelenés éve volt. Ahol ezek megegyeznek, az évszám mögé írt betűvel különböztetem meg a publikációkat.

Imre, A.R., Melnichenko, G., Van Hook, W.A.: A polymer-solvent system with two homogeneous double critical points: polystyrene(PS)/(n-heptane+ methylcyclohexane), Journal of Polymer Science B, Polymer Physics Ed., 37(1999b)2747-2753.

Imre, A.R., Melnichenko, G., Van Hook. W.A., Wolf, B.A.: On the effect of pressure on the phase separation of polymer blends and polymer solutions: oligostyrene/n-alkane systems, Physical Chemistry Chemical Physics, 3(2001)1063-1066 (erratum: 3(2001)2190).

Imre, A.R., Kraska, T., Yelash, L.V.: The effect of pressure on the liquid-liquid phase equilibrium of two polydisperse polyalkylsiloxane blends, Physical Chemistry Chemical Physics, 4(2002a)992-1001

Imre, A.R.: Solubility islands for polymer blends - A new option to homogenize incompatible polymers? Macromolecular Symposia, 198(2003a)11-18.

Imre, A.R., Kraska, T.: Stability limits in binary fluid mixtures, Journal of Chemical Physics, 122(2005)064507.

Imre, A.R., Drozd-Rzoska, A., Horváth, Á., Kraska, T., Rzoska, S.J.: Solid-fluid phase transitions under extreme pressures including negative ones, Journal of Non-Crystalline Solids, 354(2008a)4157-4162.

Imre, A.R., Drozd-Rzoska, A., Kraska, T., Rzoska, S.J., Wojciechowski, K.W.: Spinodal strength of liquids, solids and glasses, Journal of Physics: Condensed Matter 20(2008b)244104.

Imre, A.R., Kraska, T.: Liquid-vapour spinodal of pure helium-4, Physica B, 403(2008)3663-3666.

Imre, A.R.; Mayer, G.; Házi, G.; Rozas, R.; Kraska, T.: Estimation of the liquid-vapor spinodal from interfacial properties obtained from molecular dynamics and lattice Boltzmann simulations, Journal of Chemical Physics, 128(2008c)114708.

Imre, A.R., Kraska, T.: Estimation of spinodals from the density profile of the vapor-liquid interface, Fluid Phase Equilibria, 284(2009)31-37.

Imre, A.R.; Barna, I.F.; Ézsöl, G.; Házi, G.; Kraska, T.: Theoretical study of flashing and water hammer in supercritical water cycle during pressure drop, Nuclear Engineering and Design, 240(2010a)1569–1574.

Imre, A.R., Rzoska, S.J.: High-pressure melting curves and liquid-liquid phase transition, Advanced Science Letters, 3(2010a)527-530.

Imre, A.R.; Házi, G.; Horváth, Á.; Maráczy, C.; Mazur, V.; Artemenko, S.: The effect of lowconcentration inorganic materials on the behaviour of supercritical water, Nuclear Engineering and Design, 241(2011a)296-300.

Imre, A.R.; Tiselj, I.: Reduction of fluid property errors of various thermohydraulic codes for supercritical water systems, Kerntechnik, (2012)18-24.

Imre, A.R.; Deiters, U.K.; Kraska, T.; Tiselj, I.: The pseudocritical regions for supercritical water, Nuclear Engineering & Design, 252(2012)179-183.

Imre, A.R.: Stability and negative pressure in bulk and confined liquids, NATO Science Series, Alternative Water Resources in Arid Areas by retrieving Water from Secondary Sources (Eds.: L. Mercury, N. Tas and M. Zilberbrand), Springer, pp151-157 (2013a).

Imre, A.R., A. Baranyai, U. Deiters, P.T. Kiss, T. Kraska, S. E. Quiñones Cisneros: Estimation of the Thermodynamic Limit of Overheating for Bulk Water from Interfacial Properties, International Journal of Thermophysics, 34(2013)2053–2064.

Kraska, T., F. Römer, <u>A. R. Imre</u>: The relation of interface properties and bulk phase stability: MD simulations of carbon dioxide, Journal of Physical Chemistry B, 113(2009)4688-4697.

Kraska, T., <u>Imre, A.R.</u>, Rzoska, S.J.: Miscibility holes and continuous liquid-liquid miscibility curves in Types III and IV systems, Journal of Chemical & Engineering Data, 54(2009b)1569-1574,

### 7.2. A tézisek alapjait képező egyéb saját eredmények (a szövegben vastag betűvel jelölve)

Imre, A.: Energiafelszabadulás túlhevített víz fázisátmenetekor: időbeli lefolyás pontosítása, trajektóriák és energiamegoszlás vizsgálata, jelentés, Országos Atomenergia Hivatal, OAH/NBI-ABA-12/13-M (intézeti nyilvántartási szám: EK-THL-2013-258-01-01) (2013b).

# 7.3. A témához kötődő, tézispontokban nem szereplő további saját publikációk (a szövegben dőlt betűvel jelölve)

Barna, I.F.; <u>Imre, A.R.</u>; Rosta, L.; Mezei, F.: 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.

Barna, I.F.; <u>Imre, A.R.</u>; Baranyai, G.; Ézsöl, G.: Experimental and theoretical study of steam condensation induced water hammer phenomena, Nuclear Engineering and Design, 240(2010)146-150.

Chang, B.H., Cho, H.C., Bae, Y.C., Imre, A.R., Van Hook, W.A.: Modified double lattice model for oligoethylene/oligostyrene blends, Monatshefte für Chemie/Chemistry Monthly, 135(2004a)493-499

Chang, B.H., Bae, Y.C., <u>Imre, A.R.</u>: Polymer-Polymer Miscibility: generalized double lattice model, Polymer, 45(2004b)8067-8074

Házi, G., <u>Imre, A.R.</u>, Mayer, G., Farkas, I.: Lattice-Boltzmann Methods for two-phase flow modelling in NPPs, Annals of Nuclear Energy, 29(2002)1421-1453.

Horváth, Á.; Jákli, G.; Horváth, M.; Csordás, A.; Sikó, L.; <u>Imre, A.R</u>.: Study of corrosion in supercritical water, in :Proceeding of the 4th International Symposium on Supercritical Water-Cooled Reactors, Paper No. 57 (CD) (2009).

Imre, A., Martinás, K., Rebelo, L.P.N.: Thermodynamics of Negative Pressures in Liquids, Journal of Non-Equilibrium Thermodynamics, 23(1998)351-375.

Imre, A.; Schiller, R.: Cavitation of aluminum thin layers: experiment and simulation, ACH-Models in Chemistry, 136(1999)265-274.

Imre, A., Van Hook, W.A.: Liquid-liquid equilibria in polystyrene solutions: the effect of pressure in solvent quality, Recent Research and Developments in Polymer Science, (Transworld, Trivandum), 2(1998b)539-546.

Imre, A., Van Hook, W.A., "Comments on the paper "Empirical Method to Correlate and to Predict the Vapor-Liquid Equilibrium and Liquid-Liquid Equilibrium of Binary Amorphous Polymer Solutions", Industrial & Engineering Chemistry Research, 38(1999c)1172-1173.

Imre, A.R.: Binary Liquids Under Absolute Negative Pressure, Periodica Polytechnica Ser. Chem. Eng., 44(2000)39-48.

Imre, A.R.; Maris, H.J.; Williams, P.R. (szerk.): Liquids Under Negative Pressure, NATO Science Series, Kluwer, Dordrecht, 2002.

Imre, A., Van Hook, W.A. : End-group effects on liquid-liquid demixing of polystyrene/oligomethylene solutions. Polystyrene/dodecyl acetate solubility, Macromolecules, 33(2000)5308-5309.

Imre, A.R., Van Hook, W.A., The effect of branching on the liquid-liquid equilibrium of oligostyrene/alkane systems, Fluid Phase Equilibria, 187-188(2001)363-372.

Imre, A.R., Házi, G.: The effect of finite lattice-size in lattice Boltzmann model, International Journal of Modern Physics C., 13(2002)649-657.

Imre, A.R., Van Hook, W.A., Wolf, B.A.: Liquid-liquid phase equilibria in polymer solutions and polymer mixtures, Macromolecular Symposia. 181(2002b)363-372.

Imre, A.R.; Házi, G.; Besov, A.: Negative pressure tail of a reflected pressure pulse: Comparison of a lattice Boltzmann study to the experimental results, International Journal of Modern Physics C., 14(2003b)1321-1330.

Imre, A.R.: Liquid-liquid phase equilibrium of polymer solutions and polymer blends under positive and negative pressure, Chinese Journal of Polymer Science, 21(2003b)241-249.

Imre, A.R., Van Hook, W.A., Chang. B.H., Bae, Y.C.: The effect of alkane chain length on the liquid-liquid critical temperatures of oligostyrene/linear-alkane mixtures, Monatshefte für Chemie/Chemistry Monthly, 134(2003d)1529-1539.

Imre, A.R., Bae, Y.C., Chang, B.H., Kraska, T.: Semiempirical Method for the Prediction of the Theta(Lower Critical Solution Temperature) in Polymer Solutions, Industrial&Engineering Chemistry Research, 43(2004a)237-242.

Imre, A.R., Drozd-Rzoska, A., Kraska, T.,. Martinás, K., Rebelo, L.P.N., Rzoska, S.J., Visak, Z.P., Yelash. L.V.: Phase equilibrium in complex liquids under negative pressure in NATO Science Series: Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids (Eds.: S.J. Rzoska and V. Zhelezny), Kluwer, Dordrecht, pp177-189 (2004b)

Imre, A.R.: On the existence of negative pressure states, Physica Status Solidi b, 244(2007a)893-899.

Imre, A.R.: How to generate and measure negative pressure in liquids, in NATO Science Series: Soft Matter Under Exogenic Impacts: Fundamentals and Emerging Technologies, (Eds.: S.J. Rzoska and V.A. Mazur), Springer, pp379-388 (2007b).

Imre, A.R., Drozd-Rzoska, A., Kraska, T., Rzoska, S.J.: Indirect methods to study liquidliquid miscibility in binary liquids under negative pressure, in NATO Science Series: Soft Matter Under Exogenic Impacts: Fundamentals and Emerging Technologies, (Eds.: S.J. Rzoska and V.A. Mazur), Springer, pp389-398 (2007).

Imre, A.R.; Barna, I.F.; Farkas, I.; Márkus, A.; Házi, G.; Kraska, T.: 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).

Imre, A.R., Házi, G., Kraska, T.: 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), Springer, pp271-278 (2010).

Imre, A.R., Rzoska, S.J.: 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), Springer, pp233-236 (2010b).

Imre, A.R.: Condensed Matters Under Negative Pressure, Proceeding of the 55td DAE Solid State Physics Symposium, December 26 – 30, 2010, Manipal University, Madhav Nagar, Manipal, Karnataka, India, AIP Conference Proceedings, 1349(2011)33-36.

Imre, A.R.; Abyzov, A.S.; Barna, I.F., Schmelzer, J.W.P.: Homogeneous bubble nucleation limit of mercury under the normal working conditions of the planned European Spallation Source, European Physical Journal B, 79(2011b)107-113.

Imre, A., Barna, I.F.: Energiafelszabadulás túlhevített víz fázisátmenetekor, OAH jelentés, OAH-NBI-ABA-18/12-M (2012)

Imre, A.R.: Metamaterials with negative compressibility – a novel concept with a long history, Materials Science – Poland, DOI: 10.2478/s13536-013-0179-4, nyomdában (2014)

Martinás K., <u>Imre A.R.</u>: Classical thermodynamics of states with negative absolute temperature or with negative absolute pressure in NATO Science Series: Liquids Under Negative Pressure (Eds.: A.R. Imre, H.J. Maris and P.R. Williams), Kluwer, Dordrecht, p23 (2002).

Mayer, G., Házi, G., <u>Imre, A.R.</u>, Kraska, T., Yelash, L.V.: Lattice Boltzmann simulation of vapour-liquid equilibrium on 3D finite lattice, International Journal of Modern Physics C., 15(2004a)459-470.

Mayer, G., Házi, G., Páles, J., <u>Imre, A.R.</u>, Fischer, B., Kraska, T.: On the system size of lattice Boltzmann simulations, International Journal of Modern Physics C., 15(2004b)1049-1061

Narojczyk, J.W., Alderson, A., <u>Imre, A.R.</u>, Scarpa, F., Wojciechowski, K.W.: Negative Poisson's ratio behavior in the planar model of asymmetric trimers at zero temperature, Journal of Non-Crystalline Solids, 354(2008)4242–4248.

Rzoska, S.J., Drozd-Rzoska, A., <u>Imre, A.R.</u>: 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), Springer, pp31-37 (2010).

Van Hook, W.A., Wilczura, H., <u>Imre, A.</u>, Rebelo, L.P.N., Melnichenko, Y.: Correlation radii for polystyrene (PS) in poor and theta solvents from dynamic light scattering and small angle neutron scattering. New data for PS/acetone. Remarks on PS/acetone, PS/cyclohexane and PS/methylcyclohexane, Macromolecules, 32(1999)7312-7318.

Yelash, L.V., Kraska, T., <u>Imre, A.R.</u>, Rzoska, S.J.: Apparent exponents for the chain length dependence of the volume fraction in critical polymer solutions, Journal of Chemical Physics, 118(2003)6110-6119.

#### 7.4. Egyéb hivatkozások (a szövegben normál betűvel jelölve)

Abbasi, T., Abbasi, S.A., J. Loss Prevent. Proc. Ind., 20(2007)165.

Alejandre, J., Tildesley, D.J., Chapela, G.A., J. Chem. Phys. 102(1995)4574.

Andersson, S.P., Andersson, O., Macromolecules, 31(1998)2999.

Atkins, P.: Physical Chemistry, 5th edition, Freeman, New York (1994).

Avramov, I., J. Non-Cryst. Solids, 351(2005)3163.

Baidakov, V.G.: Explosive Boiling of Superheated Cryogenic Liquids, Wiley-VCH, Weinheim (2007).

Bakker, G., Kapillarität und Oberflächenspannung, Handbuch der Experimentalphysik, Vol. 6, (eds. W. Wien, F. Harms, H. Lenz), Akad. Verlagsges. Leipzig (1928) Ch. 1, Ch. 15.

Baranyai, A., Kiss, P.T., J. Chem. Phys. 135(2011)234110.

Barna, I.F., Ézsöl, G., Kerntechnik 4(2011)231.

Barrow, M.S., Williams, P.R., Chan, H-H., Dore, J.C., Bellissent-Funel, M-C., Phys. Chem. Chem. Phys., 14(2012)13255.

Barten, W., Jasiulevicius, A., Manera, A., Macian-Juan, R., Zerkak, O., Nucl. Eng. Design, 238(2008)1129.

Barton, A.F.M., CRC Handbook of Polymer-Liquid Interaction Parameters and Solubility Parameters, CRC Press, Boca Raton (1990)

Barton, A.F.M., CRC Handbook of Solubility Parameters and Other Cohesion Parameters, CRC Press, Boca Raton (1991)

Baughman R H, Stafstrom S, Cui C and Dantas S O, Science 279(1998)1522.

Berche, B., Henkel, M., Kenna, R., J. Physical Studies, 13(2009)3001.

Berthelot, M., Ann. Chim. Phys. 30(1850)232.

Biermann, H., Ungar, T., Pfannenmüller, T., Hoffmann, G., Borbely, A., Mughrabi, H., Acta Metall., 41(1993)2743.

Birch, T., A History of the Royal Society of London, Millar, London (1756-57).

Borbély, A., Driver, J.H., Mat.Sci and Eng. A 231(2004)387.

Brazhkin, V.V., Popova, S.V., Voloshin, R.N., Physica B 265(1999)64.

Brazhkin, V.V., Lyapin, A.G., J. Phys.: Condens. Matter. 15(2003)6059.

Brazhkin, V.V., J. Phys.: Cond. Matter. 20(2008)244106.

Brazhkin, V.V., Ryzhov, V.N., J. Chem. Phys., 135(2011)084503.

Brazhkin, V.V., Fomin, Yu. D., Lyapin, A.G., Ryzhov, V.N., Tsiok, E.N., J. Phys. Chem. B, 115(2011)14112.

Briggs, L.J., J. Appl. Phys., 21(1950)721.

Buff, F.P., Lovett, R.A., Stillinger, F.H., Phys. Rev. Lett., 15(1965)621.

Burakowsky, L., Preston, D.L., Silbar, R.R., J. Appl. Phys. 88(2000)6294.

Caprion, D., Schober, H.R., J. Chem. Phys. 117(2002)2814.

Caupin, F., Balibar, S., in Liquids Under Negative Pressure (Eds. A. R. Imre, H. J. Maris and P.R. Williams), NATO Science Series, Kluwer, 201 (2002).

Caupin, F., Edwards, D.O., Maris, H.J., Physica B, 329-333(2003a)185.

Caupin, F., Balibar, S., Maris, H.J., Physica B, 329-333(2003b)356.

Caupin, F., From helium to water: capillarity and metastability in two exceptional liquids, Habilitation thesis (École Normale Supérieure, Département de Physique, Paris, France) (2009).

Chen, H., Chan, C.T., Sheng, P., Nature Mater., 9(2010)387-396.

Chen, S.H., Chen, W.R., Mallamace, F., Phys. Rev. E 66(2002)021403.

Cochard, H., Barigah, T., Herbert, E., Caupin, F, New Phytologist, 173(2007)571.

Dadmun, M.D., Van Hook, W.A., Noid, D.W., Melnichenko, Y.B., Sumpter, R.G. (szerk.): Computational Studies, Nanotechnology, and Solution Thermodynamics of Polymer Systems, Kluwer (2001).

Danner, R. P.; High, M. S. Handbook of Polymer Solution Thermodynamics; DIPPR, American Institute of Chemical Engineers: New York (1993).

Daisenberger, D., McMillan, P.F., Wilson, M., Phys. Rev. B. 82(2010)214101.

Das Gupta, N.N., Ghosh., S.K., Rev. Mod. Phys. 18(1946)225.

Davitt, K., Arvengas, A., Caupin, F., Europhys. Lett. 90(2010)16002.

Debenedetti, P.G., Metastable Liquids: Concepts and Principles, Princeton University Press, Princeton, NJ. (1996).

- Debenedetti, P.G., Nature 392(1998)127.
- Deiters, U.K., Chem. Eng. Sci. 36(1981)1146.
- Deiters, U.K., Fluid Phase Equilibria 10(1983)173.
- Deiters, U.K., ThermoC, http://thermoc.uni-koeln.de/index.html (2006).
- Deiters, U.K., De Reuck, K.M., 69(1997)1237.
- Deiters, U.K., Kraska, T.: High-pressure fluid phase equilibria, Elsevier, Oxford (2012).
- Dieterici, C., Ann. Phys. Chem. Wiedemanns Ann., 69(1899)685.
- Dixon, H.H., Jolly, J., Phyl. Trans. R. Soc., 186(1895)563.
- Donny, F.M.L., Mém. cour. mém. sav. Acad. Roy. Bruxelles, 17(1843-44)1.
- Donny, F.M.L., Ann. Chim. phys.. 16(1846)167.

Donth, E., The Glass Transition:Relaxation Dynamics in Liquids and Disordered Material, Springer Series in Materials Science II, vol. 48, Springer, Berlin (1998).

- Driesner, T., Geochim. Cosmochim. Acta, 71(2007)4902.
- Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S.J., Czuprynski, K., Phys. Rev. E., 61(2000)5355.
- Drozd-Rzoska, A., Phys. Rev. E., 72(2005)041505.
- Drozd-Rzoska, A., Rzoska, S.J, Phys. Rev. E, 73(2006)041502.
- Eisenberg, A., J. Phys. Chem. 67, 1333 (1963).
- El Mekki-Azouzi, M.; Ramboz, C.; Lenain, J-F.; Caupin, F., Nature Physics, 9(2013)38-41.
- Felderhof, B.U., Physica 48(1970)541.
- Fisk, S., Widom, B., J. Chem. Phys. 50(1969)3219.
- Fox, T.G., Flory, P.J., J. Am. Chem. Soc., 73(1951)1915,
- Fuchs, K., Exner's Repertorium der Physik (München) 24(1888)141.
- Fürth, R., Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 37(1941)252.
- Gitsas, A., Floudas, G., Wegner, G., Phys. Rev. E 69(2004)041802.

Green, J.L., Durben, D.J., Wolf, G.H., Angell, C.A., Science 249(1990)649.

Gross, J., Sadowski, G., Ind. Eng. Chem. Res., 40(2001)1244.

Grulke, E.A., in Polymer Handbook, 3rd edition (szerk.: Brandrup, J., Immergut, E.H.), Wiley, New York, VII/519 (1989).

Gurman, J.L., Baier, L., Levin, B.C., Fire and Materials, 11(1987)109.

Guztzow, I., Dobreva, A., Ruessel, C., Durschgang, B., J. Non-Cryst. Solids 215(1997)313.

Hall, S.C., Maris, H.J., J. Low-Temp. Phys., 107(1997)263.

Házi, G.: Nukleáris reaktorok termohidraulikai problémáinak numerikus modellezése különböző mérettartományokban, MTA doktori értekezés (2011).

Henderson, S.J., Speedy, R.J., J. Phys. E: Sci. Instrum. 13(1980)778.

Henderson, S.J., Speedy, R.J., J. Chem. Phys. 91(1987)3069.

Hess, S., Rheology and Shear Induced Structures in Fluids, in: Lecture Notes in Physics 381, Rheological Mideling: Thermodynamical and Statistical Approaches, Eds.: Casas-Vasquez, J., Jou, D., p51, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg (1991).

Hiro, K.; Ohde, Y.; Tanzawa, Y., J. Phys. D: Appl. Phys. 36(2003)592.

Hiro, K., Wada, T., Solid State Phenom. 181-182(2012)22.

Hodes, M., Marrone, P.A., Hong, G.T., Smith, K.A., Tester, J.W., J. Supercrit. Fluids 29(2004)265.

Hudson, C.S., Phys. Rev. 22(1906)257.

Hu(y)gens, C., Philos. Transactions (1665-1678), 7(1672)5027.

Irving, J. H., Kirkwood, J. G., J. Chem. Phys. 18(1950)817.

Jasper, J. J., Kring, E. V., J. Phys. Chem., 59(1955)1019.

Katayama, Y., Mizutami, T., Utsumi, W., Shimomura, P., Yamakata, M., Funakoshi, K., Nature 403(2000)170.

Kechin V.V., J. Phys. Condens. Matter, 7(1995)531.

Kechin, V.V., Phys. Rev. B 65(2001)052102.

Kell, G.S., Am. J. Phys., 51(1983)1038.

Kirkwood, J. G., Buff, F. P., J. Chem. Phys. 17(1949) 338.

Kiss, A.; Laurien, E.; Aszódi, A.; Zhu, Y., Kerntechnik, 75(2010)148.

Kiss, P.T., Darvas, M., Baranyai, A., Jedlovszky, P., J. Chem. Phys. 136(2012)114706.

Kiss, P.T., Baranyai, A., J. Chem. Phys. 136(2012)104109.

Kolafa, J., Nezbeda, I., Fluid Phase Equilib. 100(1996)1.

van Konynenburg, P.H., Scott, R.L., Phil. Trans., 298A(1980)495.

Koningsveld, R., Stockmayer, W.H., Nies, E.: Polymer Phase Diagrams: A Textbook, Oxford University Press, New York (2001).

Konno, S., Saeki, S., Kuwahara, N., Nakata, M, Kaneko, M., Macromolecules 8(1975)799.

Kosyakov, V.I., Shestakov, V.A., Dokl. Phys. Chem., 376(2001)49.

Kraska, T. Ind. Eng. Chem. Res. 43(2004)6213.

Kritzer, P., J. Supercrit. Fluids, 29(2004)1.

Kunz, O., Klimeck, R., Wagner, W., Jaeschke, M, The GERG-2004 Wide-Range Reference Equation of State for Natural Gases and other Mixtures, GERG Technical Monograph 15 (European Gas Research Group (GERG), VDI-Verlag, Düsseldorf (2007).

Lakes, R. Science, 288(2000)1976.

Lakes, R.S., Wojciechowski, K.W., Phys. Status Solidi B, 245(2008)545.

Lamome, J., Meignen, R., Nucl. Eng. Design 238(2008)3445.

Leneindre, B., Tufeu, R., Bury, B., Sengers, J.V., Ber. Bunsenges. phys. Chem. 77(1973)262.

Leonhard, K.; Kraska, T. J. Supercrit. Fluids 16(1999)1.

Lukács, B., Martinás, K., Acta Phys. Pol., B21(1990)177.

Lyklema, J., Fleer, G.J., Kleijn, J-M-, Leermakers, F.A.M., Norde, W., van Vliet, T. (szerk.): Fundamentals of Interface and Colloid Science, vol. 3., Ch. 2., Elsevier (2000)

Machin, W.D., Canadian J. Chem., 76(1998)1578.

Malik, P., Rzoska, S.J., Drozd-Rzoska, A., Jadzyn, J., J. Chem. Phys., 118(2003)9357.

Mallamace, F.; Branca, C.; Corsaro, C.; Leone, N.; Spooren, J.; Chen, S.-H.; Stanley, H. E., Proc. Nat. Acad. Sci. 107(2010)22457.

Manjuladevi, V., Pratibha, R., Madhsudana, N.V.: Phys. Rev. Lett. 88(2002)055701.

Martynova, O.I., in: D. Jones, G. de, J. Slater, R.W. Staehle (Eds.), NACE-4: High Temperature High Pressure Electrochemistry in Aqueous Solutions, NACE National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, p. 131 (1976).

May, H-O., Mausbach, P., Phys. Rev. E, 85(2012)031201.

McMillan, P., Nature Mater 1(2002)19.

McMillan, P., High Press. Res. 23(2003)7.

Meadley, S.L., Angell, C.A., Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi" Course CLXXXVII, Opening lectures, Varenna, Italy, July 2013 (http://arxiv.org/pdf/1404.4031v1.pdf).

Mercury, L.; Tas, N.; Zilberbrand, M. (Eds.) Alternative Water Resources in Arid Areas by retrieving Water from Secondary Sources, NATO Science Series, Springer (2013).

- Meyer, J., Abh. d. Buns. Ges. 6(1911)1.
- Meyer, J., Z. Elektrochem. Angewandte Phys. Chem. 17(1911)743.
- Mishima, O., Stanley, H.E., Nature 392(1998)329.
- Mishima, O., Phys. Rev. Lett. 95(2000)334.
- Monaco, G., Falconi, S., Crichton, W.A., Mezouar, M., Phys. Rev. Lett. 90(2003)255701.
- Mukherjee, G.D., Boehler, R., Phys. Rev. Lett. 99(2007)225701.
- Németh, L.: Négy Könyv (1988), http://mek.oszk.hu/01000/01014/01014.pdf.
- Németh, J.: Mi az a sötét energia, Fizikai Szemle 1(2004).
- Nicolaou, Z.G., Motter, A.L., Nature Mater., 11(2012)608613.
- NIST Chemistry Webbook, http://webbook.nist.gov/ (2011).
- Ohde, Y., Tanzawa, Y., Motoshita, K., Hiro, K.: Jpn. J. Appl. Phys. 47(2008)5591.
- Oliveira, A.B., Franzese, G., Netz, P.A., Barbosa, M.C., J. Chem. Phys. 128(2008)064901.
- Paluch, M., Rzoska, S.J., Habdas, P., Ziolo, J., J. Phys.: Condens. Matter 10(1998)4131.

Pártay, L., Jedlovszky, P., J. Chem. Phys. 123(2005)024502.

- Pártay, L. B., Jedlovszky, P., Brovchenko, I., Oleinikova, A., J. Phys. Chem. B, 26(2007)7603.
- Pawlak, A., Piorkowska, E., J.Appl.Polym.Sci., 74(1999)1380.

Pawlus, S., Paluch, M., Sekuła, M., Ngai, K.L., Zioło, J., Phys. Rev. E, 68(2003)021503.

Peng, D.Y., Robinson, D.B., Ind. Eng. Chem. Fundam. 15(1976)59.

Pham, K.N., Puertas, A.M., Bergenholtz, J., Egelhaaf, S.U., Moussaïd, A., Pusey, P.N., Schofield, A.B., Cates, M.E., Fuchs, M., Poon, W.C.K., Science 296(2002)104.

Polishuk, I., Gonzalez, R., Vera, J.H., Segura, H., Phys. Chem. Chem. Phys. 6(2004)5189.

Qian, Y.H., Chen, S., Int. J. Mod. Phys. C 8(1997)763.

Qian, C., Mumby, S.J., Eichinger, B.E., J. Polym. Sci. B. 29(1991)635.

Quiñones-Cisneros, S., Deiters, U.K., Rozas, R., Kraska, T., J. Phys.Chem. B 113(2009)3504.

Rabeony, M., Lohse, D.J., Garner, R.T., Han, S.J., Graessley, W.W., Migler, K.B., Macromolecules 31(1998)6511.

Rebelo, L.P.N., Van Hook, W.A., J. Polym. Sci. B, 31(1993)895.

Rebelo, L.P.N., Visak, Z.P. and Szydlowski, J., Phys. Chem. Chem. Phys., 4(2002)1046-1052.

Redlich, O. and Kwong, J.N.S., Chem. Rev. 44(1949)233.

Reiser, A., Kasper, G., Europhys. Lett. 76(2006)1137.

RELAP5 manual, NUREG/CR-5535 vol.VIII, Information Systems Laboratories, Inc., Rockville, Maryland (2006).

Reynolds, O., Mem. Manchester Lit. Phyl. Soc., 7(1882)1.

Roedder, E., Science 155(1967)1413.

Roland, C.M., Hensel-Bielowka, S., Paluch, M., Casalini, R., Rep. Prog. Phys. 68(2005)1405.

Rowlinson, J.S., Widom, B. : Molecular Theory of Capillarity, Dover, New York (2003).

Rzoska, S.J., Phase Trans., 27(1990)1.

Rzoska, S.J., Phys. Rev. E, 48(1993)1136.

Rzoska, S.J., Zhelezny, V. (szerk.): NATO Science Series: Nonlinear Dielectric Phenomena in Complex Liquids, Kluwer, Dordrecht (2004).

Saeki, S., Kuwahara, N., Konno, S., Kaneko, M., Macromolecules, 6(1973)246.

Sato, H.; Watanabe, K.; Levelt Sengers, J.M.H.; Gallagher, J.S.; Hill, P.G.; Straub, J.; Wagner, W., J. Phys. Chem. Ref. Data 20(1991)1023.

Schmelzer, J.W.P.; Röpke, G.; Priezzhev, V.B. (szerk.): Nucleation Theory and Applications, Dubna, JINR (2011).

Schmidt, J.W., Moldover, M.R., J. Chem. Phys., 99(1993)582.

Schneider, G., Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 70(1966)497.

Schneider, G. M., Ber. Bunsen Ges., 76(1972)325.

Schulenberg, T., Starflinger, J., Nucl. Eng. Technol. 39(2007)249.

Scott, R.L., van Konynenburg, P.H., Discuss. Faraday Soc., 49(1970)87.

Shan, X., Chen, H., Phys. Rev. E 47(1993)1815.

Shih, W.Y., Stroud, D., Phys. Rev. B, 32(1985)7785.

Shmulovich, K.I., Mercury, L., Thiéry, R., Ramboz, C., El Mekki, M., Geochim. Cosmochim. Acta 73(2009)2457.

Simmons, D.S., Sanchez, I.C., Macromolecules 43(2010)1571.

Simmons, D.S., Sanchez, I.C., Macromolecules, 46(2013) 4691.

Simon F. E., Glatzel G., Z. Anorg. (Allg.) Chem., 178(1929)309.

Skripov, V.P., Metastable Liquids, Wiley, New York (1974).

Skripov, V.P.; Faizullin, M. Z.: Crystal-Liquid-Gas Phase Transitions and Thermodynamic Similarity, Wiley-VCH, Berlin (2006).

Skripov, V.P., Sinitsyn, E.N., Pavlov, P.A., Ermakov, G.V., Muratov, G.N., Bulanov, N.V., Baidakov, V.G., Thermophysical Properties of Liquids in the Metastable State, Gordon and Breach, London (1988).

Smith, A.M., J. Exp. Biol., 157(1991)257.

Speedy, R.J., J. Phys. Chem. 86(1982)982.

Stanley, H.E.: Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena, Oxford University Press (1971).

Sukop, M.C., Thorna, D.T. Jr.: Lattice Boltzmann Modeling, Springer (2006).

Tanaka, K., Phys. Rev. B 30(1984)4549.

Thomson, J., Rep. Meet. British Assoc. Adv. Sci., 41(1871)30.

Thiéry, R., Mercury, L., J. Sol. Chem. 38(2009)893.

Timmermans, J., Lewin, J., Discuss. Faraday Soc. 15(1953)195.

Tiselj, I.; Horvat, A.; Černe, G.; Gale, J.; Parzer, I.; Mavko, B.; Giot, M.; Seynhaeve, J.M.; Kucienska, B.; Lemonnier, H.: WAHA3 Code manual, "Jožef Stefan" Institute, Ljubljana, Slovenija (2004).

Tolman, R.C., J. Chem. Phys., 17(1949)333.

Togaya, M., Phys. Rev. Lett. 79(1997)2474.

Travena, D.H., Annals of Science, 35(1978)45.

Trevena, D.H., Annals of Science, 37(1980)379.

Trevena, D.H., Cavitation and Tension in Liquids, Adam Hilger, Bristol (1987).

Turnbull, D., Contemp. Phys. 10(1969)437.

Uchida, S., Asakura, Y., Nasage, M., Ohsumi, K. and Miki, M., 1987, J. Nucl. Sci. Technol. 24(1987)289.

Utkin, A.V., Sosikov, V.A., J. Appl. Mech. Technol. Phys. 46(2005)481.

van der Waals, J.D.: "Over de Continuiteit van den Gas en Vloeistoftoestand" (On the continuity of the gaseous and liquid state). Leiden University, June 14 (1873).

van der Waals, J.D., Z. Phys. Chem. 42(1894)655.

van der Waals, J.D.: The equation of state for gases and liquids, Nobel Lecture (1910).

Veiga, H.I.M., Rebelo, L.P.N., Nunes da Ponte, M., Szydlowski, J., Int. J. Thermophys. 22(2001)1159.

Vetere, A., Ind. Eng. Chem. Res., 37(1998)2864.

Visak, Z.P., Rebelo, L.P.N. and Szydlowski, J. J. Chem. Edu., 79(2002)869.

Visak, Z.P., Rebelo, L.P.N. and Szydlowski, J., J. Phys. Chem. B, 107(2003)9837.

Vocadlo, L., Brodholt, J., Alfe, D., Gillan, M.J., Price, G.D., Phys. Earth Planet. Int. 117(2000)123.

Voss, S., Gould, G. The Rankine Cycle: Workhorse of the Coal-fired Utility Industry, TechBriefs, Burns & McDonnell, (No. 3), 4-6. (2001).

Wagner, W., Pruß, A., J. Phys. Chem. Ref. Data 31(2002) 387.

Wang, Y., Phys. Earth and Planetary Interiors 115(1999)219.

Weeks, J.D., J. Chem. Phys. 67(1977)3106.

Wolf, B.A., Blaum, G., Macromol Chem., 177(1976)1073.

Wu, E.E., Webb, W.W., Phys. Rev. A 8(1973)2065.

Xiang, H.W., Deiters, U.K., Chem. Eng. Sci. 63(2007)1490.

Xu, L.M., Kumar, P., Buldyrev, S.V., Chen, S.H., Poole, P.H., Sciortino, F., Stanley, H.E., Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 102(2005)16558.

#### 8. Első függelék: Negatív nyomású állapotok előállítása és mérése

Mint a bevezetőben is említettem, folyadékokban negatív nyomást előállítani és mérni igen bonyolult feladat. Egy homogén szilárd testben a negatív elemű sztatikus és izotróp nyomástenzor (ez az, amit skalár negatív nyomással helyettesíthetünk) előállítása elvileg nem nehéz, csupán mindhárom tengely irányában meg kell húzni azonos erővel. Ezt egy előadáson nehéz demonstrálni, lévén hogy a legtöbb előadónak maximum két kéz áll rendelkezésre (hacsak nem egy polip<sup>25</sup> az illető), amivel csak ez irányba tudja meghúzni a példaként mutatott szilárd tárgyat, de megfelelő eszközökkel ez kivitelezhető. Azonban folyadékoknál ez a "fogjuk meg és húzzuk" módszer nem lesz eredményes; már a megfogás sem sikerül. Ezért az alábbiakban bemutatok néhány módszert, amivel negatív nyomást állíthatunk elő és azt is ismertetjük, hogy a nyomást hogyan mérhetjük. Ez utóbbi azért nehéz, mert invazív módszerek nem használhatók; ha bedugunk egy nyomásmérőt egy metastabil folyadékba, valószínű, hogy a másodperc tört része alatt – azaz még mielőtt a mérést elvégezhetnénk – a folyadék "eltörik", buborékok keletkeznek a nyomásmérő felületén és kialakul egy egyensúlyi (pozitív nyomású) folyadék-gőz rendszer. A különféle előállítási módszerek más-más nyomástípushoz jók, részletesebb leírásuk máshol található (Travena 1987, Imre 2007b). Mint már említettem, négyfajta "negatív nyomást" lehet előállítani, bár ezek közül csak egy az igazi, termodinamikai nyomás. Ezek a következők:

- dinamikus, anizotróp
- dinamikus, izotróp
- sztatikus, anizotróp
- sztatikus, izotróp.

#### 8.1. Dinamikus, anizotróp és izotróp nyomások

Dinamikus nyomást akkor tudunk előállítani, amikor a nyomás gyorsan változik (pl. impulzus vagy hullám). Dinamikus negatív nyomás előállítható pl. egy henger+dugattyú rendszerbe zárt folyadék hirtelen megrántásával, víz alatti robbantással, ultrahanggal, stb.. A lényeg az, hogy az impulzus vagy hullám amplitúdója kellően nagy legyen ahhoz, hogy a negatív részben a folyadék nyomása ténylegesen negatív legyen. Orvosi ultrahangos

<sup>&</sup>lt;sup>25</sup> Érdekességként megemlíteném, hogy a polipok és tintahalak valóban képesek negatív nyomást előállítani. Mint ahogy azt Smith kimérte (Smith 1991), a kisebb példányok a tapadókorongjaik izmait megfeszítve a tapadókorongban levő (azaz a tapadókorong fala és a préda bőre alatti térrészt teljesen kitöltő) vízben a nyomást 4-5 bar-ral képesek lecsökkenteni; sekély vizekben vadászó példányoknál ez már tényleges negatív nyomást jelent. Nagyobb példányok ennél kisebb mértékben tudják "meghúzni" a vizet.

berendezésekkel (pl. amilyenekkel a vesekövet törik) több MPa amplitúdójú nyomáshullámokat lehet előállítani. Figyelembe véve, hogy a mintában (ami ilyenkor a műtőasztalon fekvő páciens) a nyomás csak 0.1 MPa, látható hogy minden periódusban lemehet a nyomás az abszolút negatív tartományba. Amennyiben ez folyadékban (valamelyik testnedvben) történik és a nyomás kellően negatív, akkor buborékképződés (embólia) léphet fel.

Láthatjuk, hogy leggyakrabban ezek a módszerek egyirányú erőt használnak, így a nyomástenzor általában anizotróp, bár alacsonyabb frekvenciák esetén a fluiditás miatt lehetőség van arra, hogy a különböző irányú elemek kiegyenlítődjenek és a nyomás izotróppá váljon. Ugyancsak lehetséges – bár nem elterjedt – hogy már eleve háromtengelyű rezgést, húzást vagy lökéshullámot alkalmaznak, ekkor a nyomástenzor izotróp lenne.

Dugattyús módszerrel vízben pár MPa negatív nyomást lehet elérni (a falon mozgósúrlódó dugattyú a gyenge pont, ott keletkeznek buborékok); lökéshullámmal és ultrahanggal elvileg nincs ilyen korlát, azaz általában a heterogén nukleációs határig is el lehet jutni.

Közismert, hogy áramlással, mozgással csökkenthető a fluidumok (folyadékok, gázok) nyomása; ez szolgáltatja azt az erőt, ami a repülőt felemeli, vagy a régi parfümös üvegcséből a parfümöt porlasztva kifújja. Ez a csökkenés a Bernoulli-törvényen alapul (Travena 1987). A 8.1. ábrán egy egyszerű, két különböző átmérőjű csőből álló rendszert láthatunk, amelyen (a nyilak szerinti irányban) folyadék áramlik.



8.1. ábra: Áramlási cső a Bernoulli-féle nyomásesés demonstrálásához.

Ekkor a Bernoulli-egyenlet alábbi formája alkalmazható:

$$p_1 - p_2 = \frac{1}{2} \left(\rho v_1^2 - \rho v_2^2\right) \tag{8.1}$$

ahol  $\rho$  a sűrűség,  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $v_1$ ,  $v_2$  a szűkület előtti és utáni nyomás és sebesség. Látható, hogy amennyiben a folyadék kellően felgyorsul, a nyomásesés elég nagy lehet ahhoz, hogy buborékok (általában az oldott gázok, nagyobb nyomásesésnél a folyadék saját gőze) váljanak

ki, általában a szűkület közvetlen közelében. Ez a jelenség a kavitáció; ezek a buborékok továbbhaladva nagyobb nyomású helyekre jutnak, ahol összeroppannak. Ez utóbbi folyamat okozza az ú.n. kavitációs (vagy buborék) eróziót, ami csővezetékek szelepeinél vagy propellereknél közismert jelenség (Trevena 1987, *Imre és Schiller 1999*). Ha a sebességváltozás még ennél is nagyobb, a nyomás akár negatív is lehet. Megemlítendő, hogy bár a negatív nyomású rész mindig a szűkület közvetlen közelében van, ez – a folyadék áramlása miatt – mindig a folyadék más és más részén csökkenti a nyomást, ezért ebben az esetben a negatív nyomás dinamikus. A nyomásesés nagyságát érzékelendő, egy numerikus példát is mutatunk. Tegyük fel, hogy a kis cső átmérője a nagyobbik tizedrésze, ekkor a többé-kevésbé összenyomhatatlan folyadék sebessége százszorosára nő. 1 m/s-ból kiindulva ez 100 m/s végsebességet jelent, ami 1000 kg/m<sup>3</sup> vízsűrűségnél kb. 5 bar nyomásesés. Ha a befolyó víz atmoszférikus nyomáson volt, akkor a keskenyebb részben a nyomás – 4 bar lehet. Kísérletileg ez eléggé nehezen valósítható meg, egy ilyen rendszerben az áramlás már valószínűleg turbulenssé válna és a Bernoulli-törvény fenti formája nem lenne érvényes. Így ez a módszer legfeljebb -1 – -2 bar nyomásig jó.

#### 8.2. Sztatikus, anizotróp nyomás

Sztatikus (azaz állandó nagyságú) anizotróp negatív nyomást csak szilárd testekben lehet elállítani. Folyadékokban az anizotrópitás bizonyos idő alatt kiegyenlítődne, a nyomástér izotróppá válna. Természetesen ez az idő lehet igen hosszú is, amennyiben a folyadék nagyon viszkózus, üvegszerű.

#### 8.3. Sztatikus, izotróp nyomás

Mint már említettem, ez az az eset, amikor a nyomástenzor helyettesíthető egy skalár nyomással. Az izotropitásról a megfelelő háromtengelyű erőhatással gondoskodhatunk, bár – a folyadékok folyékonysága miatt – ennek hiányában, akár egytengelyű külső erőt alkalmazva is kaphatunk izotróp teret.

A bevezetőben említett Huygens-Toricelli féle módszer is ilyen, izotróp és sztatikus negatív nyomást állít elő. Bár ekkor a külső erő csak egytengelyű (a gravitáció lefele húzza a folyadékoszlopot), de a folyadék és az üvegfal közti adhézió gondoskodik a másik két tengely-menti erőhatásról. Ezt a módszert már részletesen elemeztem a bevezetőben, itt csak a teljesség kedvéért említem meg. Belátható, hogy a módszer nagy negatív nyomások eléréséhez nem megfelelő; - 1 MPa előállításához víz esetében egy 100 m hosszú, termosztált, függőlegesen álló üvegcsőre lenne szükség. Korábban demonstrációs célokra használták a

módszert, de mióta a higany használata több országban is tilos – még ilyen célra is – így Huygens kísérletével már csak papíron találkozhatunk.

Ígéretesebb az ú.n. centrifuga-módszer; kifejlesztése Briggs nevéhez fűződik (Briggs 1950), bár már előtte is használták, elsőként Reynolds (Trevena 1987). Ebben az esetben egy J vagy Z alakú, mindkét végén nyitott, kis keresztmetszetű, folyadékkal részben töltött csövet nagy sebességgel megforgatnak egy középpont körül, úgy, hogy a forgásirány a nyílt részekkel ellentétes legyen. Ekkor a forgás miatt a folyadékra olyan erők hatnak, amelyek a forgásközéppont környékén igen nagy negatív nyomásokat képesek kelteni. A forgatás sebessége nagy, a kísérlet gyakori kimenetele (főleg higany esetén) a laboratóriumi berendezések sérülése, amit a középen "elszakadó", szanaszét repülő folyadék és az általa darabokra tört üvegcső okoz. A kísérlet sematikus ábrája lentebb, a 8.2. ábrán látható. A forgatási középpontban a külső nyomáshoz viszonyított nyomásesés:

$$\Delta p = \frac{1}{2}\rho\omega^2 L^2 \tag{8.2}$$

ahol *L* a forgási középpont és a meniszkusz közepének távolsága,  $\rho$  a sűrűség és  $\omega$  a szögsebesség. Ez víz esetében, L=10 cm esetén, másodpercenkénti ezres fordulatszámnál (ez 60000 rpm, ami már a modern ultracentrifugák sebességéhez közelít) kb. -50 MPa negatív nyomást jelent a folyadék középpontjában. Ez már az a nagyságrend, amely sok folyadéknál elég lenne a stabilitási határ eléréséhez, de a módszer technikai nehézsége (pl. kiegyen-súlyozás, kavitáció utáni balesetek), valamint az a tény, hogy a forgó tengely közelében (ahol a nyomás legnagyobb) nagyon nehéz bármilyen mérést elvégezni, megakadályozták a szélesebb körű használatot.



8.2. ábra: Z-alakú Briggs-cső.

A következő módszer elméleti háttere két évszázada ismert, a természetben is találtak rá példákat, de technikai okok miatt csak most kezdik használni. Laplace munkássága óta közismert, hogy görbült folyadék-gőz határ (interfész) esetén a folyadék nyomása kisebb a gőzénél. Ezt kihasználva, amennyiben egy mikro- vagy nanokapillárist részben megtöltünk folyadékkal (azért csak részben, hogy megmaradjon az erősen görbült folyadék-gőz határfelület), akkor a folyadék nyomása kisebb lesz, mint az általunk szabályozható külső gőznyomás (Machin 1998). A nyomásesés a következő egyenlettel adható meg:

$$\Delta p = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) \tag{8.3}$$

ahol  $\gamma$  a felületi feszültség, R pedig a görbületi sugár/sugarak. Hengeres és gömb esetben a sugarak megegyeznek és egy egységes R-rel helyettesíthetők. Víz esetén, a felületi feszültséget 72 mN/m-nak véve egy egymikronos kapillárisnál a nyomásesés 1,5 bar, azaz a gőztérben atmoszférikus nyomást feltételezve a folyadék nyomása -0,5 bar lesz. Növények párszor tíz mikron átmérőjű kapillárisaiban (ahol a nyomás szintén lehet negatív (Cochard és tsai. 2007)) a nyomásesés ennek tizede. Szemcsés anyagoknál a szemcsék közt előfordulhatnak olyan víz-hidak, ahol az R értékek mikron alattiak, ekkor ezekben a folyadékhidakban jelentős nyomásesés, sőt néha negatív nyomás is keletkezhet. Az ez által keltett extra erő az, ami a talajszemcséket vagy nedves homokszemcséket összetartja. Ezen folyadékhidak nélkül (pl. szárazon, amikor a folyadék hiánya miatt nincs folyadékhíd, vagy teljesen nedvesen, amikor a szemcsék közti összes tér kitöltése miatt nincsenek erősen görbült folyadék-gőz vagy folyadék-levegő határfelületek) ezek az anyagok mechanikai stabilitásukat elvesztve szétfolynak. Kellő nyomásesés nélkül homokvárak sem épülhetnének és az iszapömlések is mindennaposak lennének, de ugyancsak ez az oka annak, hogy a talajban levő pórusvizet – amely sivatagos területeken egy fontos vízforrás lenne – nagyon nehéz kinyerni (ld. pl. Mercury és tsai. 2013).

A módszert kontrolált formában a nyolcvanas években kezdték használni mikrokapillárisokban (Machin 1998), mostanság térnek át nanokapillárisokra (Mercury 2013), bár ez utóbbi estben a kapillárisban levő folyadék a jelentős fal-folyadék kölcsönhatás miatt már nem olyan tulajdonságú, mint a tömb-állapotú változat. Ezen kívül ekkora méreteknél már a nyomásesés sem számolható a korábban ismertetett módon; szükség lesz a Tolman-korrekció bevezetésére (Tolman 1949), ami jelentősen megnehezíti a nyomás pontos becslését.

Végül elérkeztünk a leggyakrabban használt módszerhez, amivel elvileg nagyon egyszerű skaláris negatív nyomást előállítani, de gyakorlatilag nehézkes a használata. Ez a Berthelot-csöves módszer, amelyet a XIX. század közepén használt elsőként Marcelin

Berthelot; 1850-ben, élete első tudományos publikációjában írta le a módszert (Berthelot 1850, Travena 1978).

A Berthelot-módszerben (8.3. ábra) egy csövet (tartályt, stb.) töltenek fel tiszta, buborékmentes folyadékkal, majd lezárják úgy, hogy a folyadék felett minél kisebb "üres" tér maradjon és ebben levegő ne legyen, csak az adott folyadék gőze. Ezután az egész rendszert felmelegítik; mivel a folyadékok hőtágulása általában nagyobb, mint a szilárdaké, így a folyadék hamarosan kitölti az egész tartályt (ezt a hőmérséklete megtöltési ("filling") hőmérsékletnek nevezik és Tr-fel jelölik). Ha a hőmérséklet növekedése nem áll meg, akkor hamarosan a tartály széttörik; az "átlagos" folyadékok nyomása zárt térben 1 K hőmérsékletnövekedés hatására több (általában 1-10 közti) bar-ral emelkedik. Ellenben ha a  $T_f$ hőmérséklet elérése után hűteni kezdik a rendszert, akkor - amennyiben valóban nem maradt buborék a rendszerben – a folyadék nyomása gyorsan csökkenni kezd. Ennek az az oka, hogy a folyadék a tartálynál gyorsabban próbál összehúzódni, de a fal és a folyadék közti adhézió ezt nem engedi, így a folyadékot a tartály fala "meghúzza". Minél nagyobb a  $T_f$  elérése utáni hőmérséklet-csökkenés, annál nagyobb lesz a nyomásesés. Természetesen az adhézió nem tud korlátlan nagyságú összehúzódásnak ellenállni, ezért egy  $\Delta T$  hőmérsékletcsökkenés után a rendszer hangos "klikkenés" mellett  $T_n$  (ahol n a nukleációt jelöli) bebuborékosodik. A módszer vázlata az 8.3. ábrán látható, a hozzá tartozó nyomásváltozás pedig az 8.4. ábrán.



8.3. ábra: Egy Berthelot-cső működésének sematikus vázlata hat lépésben. Az alul zárt, felül nyitott csövet atmoszférikus nyomáson,  $T_1$  hőmérsékleten feltöltjük a mérendő folyadékkal (1), majd lezárjuk (2). Ezután addig növeljük a hőmérsékletet, amíg a gőzfázis  $T_f$  hőmérsékletet elérve el nem tűnik (3). Ha tovább nőne a hőmérséklet, akkor a nyomás is nőne (4), de ha  $T_f$  elérése után hűtjük a rendszert, akkor a nyomás is csökken (5) egészen a kavitáció bekövetkeztéig (6), amikor a nyomás a kavitáció előtti, gyakran negatív  $p_{cav}$  nyomásról az egyensúlyi gőznyomásra ugrik vissza.

dc 843 14



8.4. ábra: Nyomásváltozás egy Berthelotcsőben, a lépések a 8.3/a ábrán láthatók. Az  $(1,2) \rightarrow (3)$  szakasz a gőznyomásgörbén fut, a 6os részt izotermnek tételezik fel, kezdeti nyomása a maximálisan elért negatív nyomás, végső (kavitáció utáni) nyomása megegyezik az adott hőmérséklethez tartozó egyensúlyi gőznyomással.

A tartály anyaga általában fém vagy üveg. Fém Berthelot-csöveknél (Hiro és tsai. 2003) a negatív nyomás közvetlenül mérhető a fal deformációjából (egész pontosan a fal két oldalán levő nyomás különbsége mérhető, de a külső általában légköri). A fém csöveknek két hátrányuk van. Általában egy kemény acéltartályt használnak, amit valami puhább fémmel zárnak le; a hűtésnél a fémek közti hőtágulási különbség miatt mechanikai feszültség halmozódik fel, ami a kavitációhoz nukleációs helyként szolgál, így nem érhető el nagy negatív nyomás, mivel hamar buborékosodik a rendszer. Figyelmesen összeválogatott fémek esetén párszor tíz bar negatív nyomást lehet elérni. A másik probléma, hogy optikai mérések nem végezhetők ebben a rendszerben (bármilyen ablak beillesztése újabb nukleációs helyeket produkálna) márpedig a területen végzett legtöbb mérés optikai típusú. Előny viszont a nyomás pontos mérhetősége és a rendszer többszöri felhasználhatósága.

Berthelot az eredeti csöveit üvegből készítette – mint ahogy ezen dolgozat írója is ezt tette. Ebben az esetben a folyadékkal teli, alul zárt csövet érdemes lehűteni, hogy a benne levő folyadék megfagyjon vagy legalábbis a térfogati minimumára zsugorodjon, majd vákuumra kötve szúrólánggal lezárni. Ekkor a csőben a folyadék felett csak egy kicsiny gőztér marad. A 8.3. ábrán ábrázolt módszerrel állíthatjuk elő a negatív nyomást; példaként egy 10 cm hosszú, 2-3 cm<sup>3</sup> térfogatú, desztillált vízzel teli csőben "viszonylag" egyszerűen lehet -2, esetleg – 3 MPa negatív nyomást előállítani. A módszernek előnye az átlátszóság, de sajnos van két komoly hátránya. Egyrészt nagyon törékeny, a csövek jelentős része a felmelegítés-lehűlés közben eltörik. A másik probléma az, hogy a nyomás miatt vastag falú üveget kell használni, így a fal deformációja nem mérhető, azaz a nyomást nem tudjuk pontosan meghatározni.

A közelítő meghatározásra két, viszonylag egyszerű, és egy bonyolultabb módszer van. A legegyszerűbb esetben a buborékképződés hőmérsékletén megállítva a hűlés, meghatározhatjuk a gőzfázis nagyságát, azaz amikor a kavitáció után a buborékok összeállnak egy nagyobb buborékká, ennek megbecsüljük a térfogatát. Ezután – feltételezve hogy a tartály
térfogata a kavitációkor nem változott és ugyancsak feltételezve hogy "kis" (azaz nem sokkal nulla alatti) negatív nyomásoknál a folyadék kompresszibilitása nem nagyon tér el az atmoszférikus nyomáson mértnél, a kompresszibilitásból és a tartály térfogatából kiszámolhatjuk, mennyire kellene meghúzni a folyadékot, hogy kitöltse a buborék terét; ezzel a  $\Delta p$  értékkel volt a folyadék kavitáció előtti nyomása kisebb az egyensúlyi gőznyomásnál. A "bonyolultabb" módszerhez szükség van a folyadék állapotegyenletének pontos ismeretére, így közelítések nélkül lehetne kiszámolni a nyomást. Jelenleg csupán a vízre van olyan állapotegyenlet, ami kb. -55 MPa-ig pontos, illetve kisebb nyomásokon sem reménytelen a használata (El Mekki-Azouzi és tsai. 2013, Imre és tsai. 2013). Más anyagokra és vizes oldatokra viszont ezt a módszert nem szabadna alkalmazni (bár sokan megteszik).

Ennél kissé pontosabb, ha a tartály anyagának és a folyadéknak a kompresszibilitását és a hőtágulási együtthatóit ismerve (és feltételezve hogy kis negatív nyomásokon ezek nem lesznek nagyon eltérőek az általunk ismert értékektől) kiszámoljuk, hogy  $\Delta T$  hőmérsékletcsökkenéssel,  $p_{ini}$  kezdeti nyomásnál mekkora lesz a hűtés közben a nyomás. A módszer előnye, hogy nem kell a kavitációig elmenni, így a hűtés közben történő jelenségek nyomását is meg tudjuk határozni. Ez a módszer általában 10-20 % közötti relatív hibát eredményez.

Az üvegből készült Berthelot-csöveknek van egy típusa, amellyel a nyomás mérhető is, ez a Berthelot-Bourdon cső. A hagyományos Bourdon-csövekhez hasonlóan ez azt használja ki, hogy a meghajlított cső a benne levő nyomás növekedésére kiegyenesedik, a csökkenésre pedig méginkább meghajol. Természetesen egy üvegcsőnél nem akkora az effektus, mint egy rézcsőnél, így üvegből sokmenetes spirálokat kell készíteni, lehetőleg hajszálvékony üvegkapillárisból, hogy mérhető deformációt kapjuk. A módszer nagyon körülményes, első használata óta összesen három csoport használta, ők is csak pár méréshez (Meyer 1911a, 1911b, Henderson és Speedy 1980, Veiga és tsai. 2001).

Végezetül még megemlíteném a Berthelot-csöveknek egy nagyon speciális típusát. Geológusok körében közismert, hogy egyes kőzetekben apró fluid-zárványok vannak; ezek mérete párszor tíz-száz mikron, általában sós víz és széndioxid van bennük. Roedder vette észre (Roedder 1967), hogy egyes zárványokban a sós víz nem fagy meg a nyitott tartályban, azonos kémiai összetételnél mért fagyásponton; az észlelt fagyáspont-eltolódást azzal magyarázta, hogy a zárványban a folyadék negatív nyomás alatt van. Azóta ilyen zárványokat mesterségesen is elő tudnak állítani, hűtés közben úgy viselkednek, mint ahogy ezt a 8.3. ábrán feltüntettük, beleértve a végén a hirtelen kavitációt is. "Elvileg" ezzel a módszerrel akár -140 MPa negatív nyomást is el lehet érni vizes oldatokban (El Mekki-Azouzi és tsai. 2013);

azért csak elvileg, mert a nyomásszámításhoz használt állapotegyenletek ilyen nyomásokon már nem lennének használhatók (Imre és tsai. 2013, Imre 2013a).

Ebben a rövid függelékben – pótlandó a megfelelő magyar nyelvű irodalom hiányát – a negatív nyomás előállításának és mérésének fontosabb módszereit tekintettem át.

#### 9. Második függelék

#### 9.1. A felhasznált állapotegyenletek ismertetése

Ebben a részben azon állapotegyenletek rövid leírása szerepel. Az itt említett egyenletek majdnem mindegyikéről jó leírás található a ThermoC program weblapján (Deiters 2006). A következő felsorolásban az állapotegyenletek ábécé-rendben találhatók.

<u>Deiters állapotegyenlet</u> (Deiters 1981): Egy nemköbös, háromparaméteres állapotegyenlet. Az egyenletbe beépítettek több empírikus korrekciót is, ezért kis molekulákra – még vízre is – pontos. Jelölése: <u>D</u>.

<u>Dieterici állapotegyenlet</u> (Dieterici 1899, Polishuk és tsai. 2004): Egy korai állapotegyenlet, a van der Waals állapotegyenlethez hasonlóan egy-egy anyagfüggő konstans felelős a molekulák közötti kölcsönhatásokért és a molekulák véges méretéért). A kölcsönhatási tag exponenciális formájú, az izotermák nem képesek p<0 értéket felvenni, így az egyenlet nem tudja leírni a metastabil, negatív nyomású folyadékállapotokat.

<u>GERG állapotegyenlet</u> (Kunz és tsai 2007): Egy, a Groupe Européen de Recherches Gazières által kifejlesztett komplex formájú referencia állapotegyenlet, amely a földgázban előforduló anyagok tulajdonságait írja le. Jelölése: <u>GERG</u>.

<u>IAPWS vagy Wagner- Pruß állapotegyenlet</u> (Wagner és Pruß 2002): Egy ú.n. referencia-állapotegyenlet, egyedül a vízre használható, több mint ötven paraméteres. Több formája is van, mi az. ú.n. IAPWS-95-öt használtuk. Jelölése <u>IAPWS</u> vagy <u>IAPWS-95</u>.

<u>Kolafa–Nezbeda állapotegyenlet</u> (Kolafa és Nezbeda 1996); más néven Kolafa– Nezbeda- Lennard-Jones 12/6 állapotegyenlet; egy, a Lennard-Jones fluidumra kidolgozott nemköbös állapotegyenlet; a kritikus pont közelében pontatlan, távolabb jól használható. Jelölése <u>KN</u>.

<u>Leonhard-Kraska állapotegyenlet</u> (Leonhard és Krakka 1999): Közelítőleg gömb alakú molekulák nagynyomású és kritikushoz közeli állapotainak leírására kidolgozott, sokparaméteres (>10) állapotegyenlet. Jelölése: <u>LK</u>.

<u>PC-SAFT állapotegyenlet</u> (Gross és Sadowski 2001): "Perturbed-hard-Chain Statistical-Association Fluid Theory", a molekuláris alapú SAFT model merev gömbökből álló láncmolekulákra kifejlesztett változata, ahol a kölcsönhatás vonzó részét véges dobozpotenciállal közelítik. Az egyenletnek három anyagfüggő paraméterre van, alkánok stabil fluid fázisaira jó eredményt ad. Jelölése: <u>PC-SAFT</u>.

146

<u>Peng-Robinson állapotegyenlet</u> (Peng és Robinson 1976): Egy alkánokra és keverékeikre kidolgozott köbös állapotegyenlet, a gőznyomást és a kritikus pont körüli viselkedést jól írja le. Mivel pontosabb a van der Waals állapotegyenletnél, de nem sokkal bonyolultabb, ezért – a Redlich-Kwong állapotegyenlethez hasonlóan - gyakran alkalmazzák különféle folyadékok tulajdonságainak durva becslésére. Jelölése: <u>PR</u>.

<u>Quiñones-Cisneros-van der Waals állapotegyenlet</u> (Quiñones-Cisneros és tsai. 2009): Egy 12 paraméteres egyenlet, amely van der Waals-szerű taszító és egy egyszerű vonzó részből áll. Tartozik hozzá egy egy kritikus ponthoz közeli korrekció is. Kis molekulák stabil állapotaira a referencia-állapotegyenletekkel összehasonlítható pontosságú eredményeket ad. Jelölése: <u>QCvdW</u>.

<u>Redlich-Kwong állapotegyenlet</u> (Redlich és Kwong 1949): Köbös állapotegyenlet, könnyű alkánokra kifejlesztve. A van der Waals állapotegyenlet után (időrendben) ez volt a második fontos állapotegyenlet. A gőzfázisokat jól leírja (nemcsak alkánokra, hanem más kis, apoláros molekulákra is), de eredeti formájában a stabil folyadékfázisokra nem túl pontos. Jelölése <u>RK</u>.

<u>Shan-Chen állapotegyenlet</u> (Qian és Chen 1997): Egy kizárólag a rács-Boltzann módszerben használt "állapotegyenlet"; az idézőjelet az indokolja, hogy hőmérséklet helyett egy ú.n. "hőmérséklet-szerű fluid kölcsönhatási változó" szerepel benne, aminek a reciprokának mínusz egyszerese a hőmérséklethez hasonló szerepet játszik. Ezzel a behelyettesítéssel ez az állapotegyenlet kb. a van der Waals állapotegyenlettel megegyező pontossággal képes leírni a fluidumokat. Jelölése: <u>SC</u>.

<u>van der Waals állapotegyenlet</u> (van der Waals 1873) : Az egyik legelső állapotegyenlet, amely képes volt leírni a folyadék és gáz halmazállapotokat. Az ú.n. köbös állapotegyenletek családjába tartozik, ami azt jelenti, hogy átrendezhető olyan formára, amelyben a térfogat köbös tagja a legmagasabb rendű. Jelölése: <u>vdW</u>.

Wagner- Pruß állapotegyenlet: ld: IAPWS állapotegyenlet.

<u>Xiang-Deiters állapotegyenlet</u> (Xiang and Deiers 2007): Egy négyparaméteres, a megfelelő állapotok tételére támaszkodó állapotegyenlet, nemesgázok, alkánok, freonok, ammónia és víz esetében jól leírja a stabil fázisokat. Jelölése: <u>XD</u>.

147

## 9.2. Gyakran használt rövidítések

A dolgozatban az alábbi rövidítések fordulnak elő:

C4C14	n-butánn-tetradekán (a szám a lineáris láncban levő szénatomszámot
	jelöli)
EF	etil-formiát
EPON 828	egy epoxy-műgyanta kereskedelmi neve
erf	hibafüggvény (Gauss-féle hibafüggvény vagy hibaintegrál)
GERG	Groupe Européen de Recherches Gazières
IAPWS	International Association for the Properties of Water and Steam
LBM	lattice Boltzmann method (rács-Boltzmann módszer)
LV	folyadék-gőz (liquid-vapour)
МСН	metilciklopentán
МСР	metilciklohexán
PS	polisztirol
tanh	tangens hiperbolikusz függvény
VL	gőz-folyadék (vapour-liquid)
5CB	p-n-pentil p-cianobifenil (CAS szám: 40817-08-1)