

ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПЛУТОНИЯ И КИНЕТИКА ЕГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ВОДОРОДОМ*

П. Г. Бережко, А. А. Кузнецов

ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 607188, Россия, г. Саров Нижегородской обл.
E-mail: berezhko@dep19.vniief.ru

Может ли фазовое превращение в нелегированном плутонии влиять на скорость его взаимодействия с водородом? Здесь имеется в виду влияние фазового превращения на кинетику реакции, аналогичное влиянию, описываемому эффектом Хедвалла (Hedvall effect). Частичный ответ на этот вопрос мы нашли в работе Д. Ф. Боуэрсокса (D. F. Bowersox. Report LA-5515-MS, 1974). По данным из этой работы, при взаимодействии Pu с D₂ наблюдается близость максимумов значений констант скорости при 125 и 210 °С к значениям точек перехода α-β- и β-γ-превращений Pu. При взаимодействии в интервале температур 335–605 °С влияние фазовых превращений Pu на скорость реакции выражено менее отчетливо. Здесь отмечено лишь только одно совпадение максимума константы скорости при 460 °С с температурой δ-δ'-превращения Pu.

Может ли фазовое превращение в компактном образце нелегированного плутония, подвергнутом предварительной активации при нагревании в вакууме, повлиять на скорость взаимодействия плутония с газообразным водородом? Мы имеем в виду такое влияние фазового превращения в твердом реактанте на скорость реакции, которое похоже на эффект Хедвалла в твердофазных реакциях. Эффект Хедвалла проявляется в том, что вблизи температуры, отвечающей температуре фазового превращения одного из твердых реактантов, наблюдается увеличение скорости гетерогенной реакции [1, 2]. Это увеличение связано с ростом диффузионной подвижности элементов кристаллической решетки этого твердого реактанта во время или в результате его полиморфного превращения [1, 2]. Подчеркнем то обстоятельство, что в отличие от твердофазных реакций и от эффекта Хедвалла, когда все реактанты – твердые фазы, при гетерогенной реакции в системе плутоний – водород только один реактант – твердая фаза, а второй реактант – это газ.

В интервале температур от комнатной до точки плавления плутония наблюдается пять полиморфных превращений [3, 4]. Частичный ответ на поставленный нами выше вопрос мы обнаружили в работе [5]. В этом исследовании в форме таблиц (см. табл. II и IV в работе [5]) были представлены данные по температурной зависимости констант скорости реакции гидрирования образцов нелегированного плутония, которые перед гидрированием были подвергнуты предварительной

активации нагреванием при 300 °С в вакууме в течение 12 ч. Построенные по данным работы [5] графические зависимости констант скорости k_{11} и k_{26} реакции плутония с дейтерием от температуры представлены на рисунке. Мы сохранили обозначения констант скорости реакции, которые были использованы в работе [5]:

$$k_{11} = \frac{[dQ/dt]}{[A][P_D]}, \quad k_{26} = \frac{[dQ/dt]Q}{[A]},$$

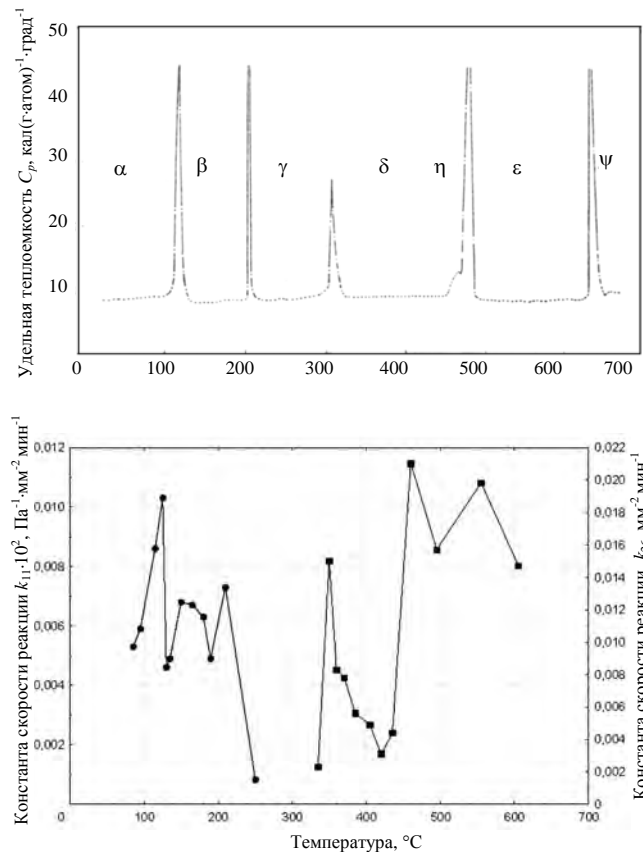
где Q – атомное отношение D/Pu в образце; dQ/dt – скорость реакции; $[A]$ – исходная поверхность образца плутония по результатам измерения его размеров; $[P_D]$ – давление дейтерия; k_{11} – константа скорости реакции в интервале температур 85–250 °С, в котором продукт реакции (дейтерид плутония) отслаивается от исходного образца («the spalling reaction») [5]; k_{26} – константа скорости реакции в интервале температур 335–605 °С, в котором образующийся слой дейтерида плутония имеет сцепление с исходным металлом («the adhering reaction») [5].

Чтобы отчетливо было видно, где находятся точки перехода для аллотропических превращений плутония, на верхнем графике рисунка показана температурная зависимость удельной теплоемкости C_p плутония [6].

В интервале температур 85–250 °С, который отвечает протеканию реакции в режиме «the spalling reaction», максимумы значений констант скорости k_{11} при

* Доклад на X Международном семинаре «Фундаментальные свойства плутония», Москва, 12–16 июля 2010 г.

125 и 210 °С близки к значениям точек перехода для α - β - и β - γ -фазовых превращений плутония (122 и 207 °С соответственно [3] или 127 и 215 °С соответственно [4]). Максимум значений констант скорости k_{11} при 150–165 °С может быть приписан наличию некоторого «структурного» превращения в β -фазе плутония, которое было обнаружено по положению максимума на температурной зависимости твердости по Роквеллу в образцах β -плутония, полученных из γ -плутония (в так называемых β_γ -образцах плутония) [7].



Верхний график – зависимость удельной теплоемкости C_p нелегированного плутония от температуры [6]. Максимумы пиков на этой зависимости отмечают точки фазовых превращений на шкале температур. На двух нижних графиках даны зависимости констант скорости реакции k_{11} (левый график) и k_{26} (правый график) нелегированного плутония с дейтерием, которые были представлены ранее в двух таблицах в работе [5]

Важно отметить, что все образцы β -плутония, которые были использованы для гидрирования в работе [5], являлись именно β_γ -образцами, так как они были получены из образцов γ -фазы, находившейся при активации при 300 °С, путем их охлаждения до температур, отвечающих области существования β -фазы.

Совпадение максимума значений k_{11} при 150–160 °С [5] с максимумом на кривой твердости β_γ -образцов при 150–160 °С [7] может свидетельствовать о том, что взаимодействие плутония с дейтерием иногда ускоряется не только в окрестности точек перехода α - β - и β - γ -фаз. В некоторых случаях кинетика реакции может зависеть еще и от хрупкости металлической матрицы.

В качестве меры ее хрупкости здесь выступает величина твердости образцов. Чем выше их твердость, тем выше хрупкость матрицы и тем выше может быть скорость роста ядер дейтерида плутония и соответственно выше скорость реакции металла с дейтерием.

Во всех рассмотренных случаях появления максимумов на кривой зависимости константы скорости k_{11} от температуры реакция плутония с дейтерием протекает в интервале температур 85–250 °С, в котором продукт реакции отслаивался от исходного металла и имелся свободный доступ газообразного дейтерия к свежееобразовавшейся поверхности металла [5]. Одна из возможных причин появления максимумов на температурной зависимости констант скорости k_{11} в окрестности точек перехода α - β -фаз и β - γ -фаз может быть связана с увеличением коэффициента самодиффузии плутония вблизи этих точек. Известно, что фазовые превращения в некоторых металлах могут ускорять самодиффузию [8–10]. Когда диффузия протекает в метастабильном металле, претерпевающем фазовое превращение, то коэффициент самодиффузии может изменяться и каким-то сложным образом, хотя обычно наблюдается его увеличение [9]. При этом влияние фазового превращения на диффузионную подвижность атомов металла обычно максимально вблизи температуры превращения [10]. Именно с влиянием фазовых превращений в металлах на диффузию было связано выявление группы так называемых аномальных металлов с о.ц.к.-решеткой (β -титана, β -циркония, γ -урана и некоторых других) [8, 9, 11–15]. В интервале температур, находящемся выше температур α - β (для Ti и Zr) или β - γ (для U) и отвечающем существованию о.ц.к.-модификаций, зависимость логарифма коэффициента самодиффузии D от обратной температуры нелинейна, а значения предэкспоненциального множителя D_0 и энергия активации Q самодиффузии ниже, чем для неаномальных металлов [8, 9, 11–15]. Для неаномальных металлов обычно значение D_0 составляет $5\cdot 10^{-2} - 5 \text{ см}^2/\text{с}$ [11] или $10^{-2} - 1 \text{ см}^2/\text{с}$ [13], а $Q \approx 34 T_{\text{пл}}$ [8, 11, 12] или $Q \approx 35 T_{\text{пл}}$ [9] или $Q \approx 36 T_{\text{пл}}$ [19]. Позднее было показано, что в таких канонических аномальных металлах, как Ti и Zr, основные параметры самодиффузии, характерные для их о.ц.к.-модификаций, оказались закономерными и для их низкотемпературных г.п.у.-модификаций (α -титана и α -циркония) [16]. Следует отметить, что в работе [16] предположено, что к аномальным металлам должны относиться те металлы-актиноиды, атомы которых обладают одним или двумя d -электронами. Обычно к аномальным металлам из числа актиноидов относили γ -фазу урана [9, 11, 12] и ϵ -фазу плутония [9, 12, 17–19].

Необходимо указать, что имеющиеся данные по величинам D_0 и Q для самодиффузии в γ - и δ -фазах плутония, которые приводят со ссылкой на литературные источники авторы работ [14, 16], указывают на возможную принадлежность этих модификаций плутония к группе аномальных металлов. Для них $D_0 \ll 1$, а именно для γ -фазы $D_0 = 4,5\cdot 10^{-3}$, для δ -фазы $2,1\cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ [14, 16], а отношение $Q/T_{\text{пр}}$ или $Q/T_{\text{пл}}$ со-

ставляет для γ -фазы 18,2 [14] и 19,6 кал/(моль·К) [16], для δ -фазы 26,2 [14] или 27,1 кал/(моль·К) [16]. Значения D_0 и $Q/T_{пр}$ ($Q/T_{пр}$) свидетельствуют о том, что по основным формальным признакам γ - и δ -фазы нелегированного плутония целесообразно было бы отнести к группе аномальных металлов. Поэтому в окрестности точки β - γ -превращения также наблюдается и ускорение самодиффузии плутония, и увеличение скорости гидрирования плутония (см. рисунок).

Существенно хуже совпадение максимумов на кривой температурной зависимости константы скорости k_{26} с точками фазового превращения в интервале температур, в котором реакция приводит к образованию слоя дейтерида плутония, сцепленного с исходным металлом. Здесь отмечается только совпадение максимума константы скорости k_{26} при 460 °С с температурой δ - δ' -превращения плутония (457 °С [3] или 460 °С [4]). Зато два максимума констант скорости k_{26} при 350 и 555 °С не удается приписать ни фазовым превращениям плутония, ни каким-то максимумам на зависимости температура–свойство.

Возможно, что неожиданное совпадение максимума k_{26} с температурой δ - δ' -перехода может быть обусловлено, во-первых, тем, что δ' -фаза плутония имеет объемно-центрированную тетрагональную решетку (о.ц.т.), сходную с о.ц.к.-решеткой типичных аномальных металлов, а во-вторых, тем, что температурная область существования δ' -фазы очень узкая (457–472 °С [3] или 460–483 °С [4]). По этой причине можно ожидать, что в окрестности δ - δ' -перехода увеличение коэффициента самодиффузии за счет «флуктуационно-ускоренной диффузии»* (ФУД) может происходить при суммировании «двойного воздействия», т. е. вклада флуктуационно-ускоренной диффузии, вызванной как δ - γ -переходом, так и δ - δ' -переходом. Но это предположение не в состоянии объяснить, почему в условиях, когда при 335–605 °С скорость реакции лимитируется переносом дейтерия через слой дейтерида плутония, сцепленный с исходным металлом, «двойное воздействие» ФУД на подвижность атомов плутония на границе раздела дейтерид плутония – плутоний может ускорять суммарную реакцию плутония с дейтерием.

Необходимо заметить, что для так называемых активных (active specimens) образцов плутония, поверхность которых была предварительно покрыта тонким слоем гидрида плутония PuH_x или низшего оксида Pu_2O_3 , скорость их реакции с водородом либо уменьшается с ростом температуры (рис. 1 в работе [20] и рис. 29.4 в книге [21]), либо при давлении водорода 1,01 бар не зависит от температуры (рис. 5 в работе [20] и рис. 29.5 в книге [21]). Но повторим: это результаты изучения кинетики реакции на активных образцах, или, что то же самое, после полной активации металла путем нанесения на его поверхность слоя PuH_x или Pu_2O_3 [20, 21].

На рисунке представлены кинетические данные для активированных образцов плутония, подвергнутых активации отжигом в вакууме при 300 °С [5]. Вероятно,

что поверхность таких активированных образцов [5] чем-то отличалась от поверхности активных образцов плутония со слоями PuH_x или Pu_2O_3 [20, 21].

Необходимо отдать должное автору работы [5], который целенаправленно провел эксперименты по измерению скорости реакции плутония с дейтерием в том числе и при температурах, находящихся вблизи точек перехода α - β -, β - γ - и δ - δ' -фаз. Поэтому было бы справедливо считать, что именно Дэвид Боуэрсокс [5] был первым, кто поставил, хотя и в латентной форме, в повестку дня вопрос, который был сформулирован в первом абзаце настоящей статьи, и кто первым искал на него ответ в экспериментальном исследовании. Как следует из настоящей статьи, однозначный ответ на этот вопрос пока не получен.

Авторы благодарят д-ра физ.-мат. наук Б. А. Надыкто за поддержку в нашей работе.

Список литературы

1. Уэлш А. Реакции между твердыми телами. В кн.: Химия твердого состояния / Под ред. В. Гарднера: Пер. с англ. М.: Иностранная литература, 1961. С. 406.
2. Третьяков Ю. Д. Твердофазные реакции. М.: Химия, 1978.
3. Мясоедов Б. Ф. Плутоний. В кн.: Химическая энциклопедия. Т. 3. М.: Большая Российская энциклопедия. 1992. С. 580–582.
4. Foltyn E. M. Allotropic transitions of neptunium and plutonium determined using differential thermal analysis // J. of Nucl. Materials. 1990. Vol. 172. P. 180–183.
5. Bowersox D. F. Reaction between plutonium and deuterium. Part I. Rate measurements by pressure changes. Los Alamos Scientific Laboratory Report LA-5515-MS, 1974.
6. Лоусби Р. В кн.: Плутоний: Сб. докладов иностранных ученых / Пер. с англ. и франц. М.: Атомиздат, 1964. С. 69.
7. Bowman F. E. Hardness anomalies in beta plutonium // J. of Nucl. Materials. 1967. Vol. 23. P. 347–348.
8. Бокштейн С. З. Строение и свойства металлических сплавов. М.: Metallurgia, 1971.
9. Бокштейн Б. С., Бокштейн С. З., Жуховицкий А. А. Термодинамика и кинетика диффузии в твердых телах. М.: Metallurgia, 1974.
10. Лариков Л. Н., Рябов В. В., Фальченко В. М. Диффузионные процессы в твердой фазе при сварке. М.: Машиностроение, 1975.
11. Ле Клер А. Д. Диффузия в металлах с объемно-центрированной решеткой. В кн.: Диффузия в металлах с объемноцентрированной решеткой / Пер. с англ. М.: Metallurgia, 1969. С. 11–34.
12. Кристиан Дж. Теория превращений в металлах и сплавах. Часть I. Термодинамика и общая кинетическая теория / Пер. с англ. М.: Мир, 1978. С. 573–574.
13. Бокштейн Б. С. Диффузия в металлах. М.: Metallurgia, 1978.

* Терминология автора работы [18].

14. Соловьев В. А. Модель диффузии металлов. Часть 2. Влияние полиморфных превращений на параметры самодиффузии. Препринт ФЭИ - 1094. Обнинск: Физико-энергетический институт, 1980.
15. Смирнов Е. А. О механизме самодиффузии в аномальных ОЦК-металлах. В сб.: *Металлургия и металловедение чистых металлов*. 1980. Вып. 14. С. 105–116.
16. Смирнов Е. А., Смирнов К. Е. Закономерности диффузионных процессов в плотноупакованных фазах титана и циркония. В кн.: *Диффузионные процессы в металлургии*. Тула: Изд-во Тульского политехнич. института. 1987. С. 5–16.
17. Хеккер З. С. Плутоний и его сплавы – От атомов к микроструктуре. В кн.: *Плутоний. Фундаментальные проблемы*. Том 2 / Пер. с англ. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003. С. 309.
18. Смирнов Е. А. Влияние фазовых превращений и самооблучения на ускорение диффузионных процессов в плутонии. В сб.: *Международный семинар «Фундаментальные свойства плутония»*, Саров, 30 августа–3 сентября 2004 г. Тезисы докладов. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2004. С. 86–89.
19. Wade W., Short D. W., Walden J. C., Magana G. W. Self-diffusion in plutonium metal // *Metallurgical Transactions A*. 1978. Vol. 9A, N 7. P. 965–972.
20. Haschke J. M., Allen T. H. Plutonium hydride, sesquioxide and monoxide: pyrophoricity and catalysis of plutonium // *J. of Alloys and Compounds*. 2001. Vol. 320. P. 58–71.
21. Haschke J. M., Stakebake J. L. in *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*. Third Edition / Edited by L. R. Morss, N. M. Edelstein and J. Fuger. – Springer Verlag: Dordrecht, The Netherlands. 2006. Vol. 5. Chapter 29. P. 3224 and 3226.

Статья поступила в редакцию 21.10.2010.