4. МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ ПЛУТОНИЙ

Металлический плутоний в виде мелких корольков впервые был получен Баумбахом, Кирком и Фридом в ноябре 1943. Тетрафторид плутония в количестве 35 мкг восстанавливался барием в торцовом тигле при 1400°. Металл имел вид шариков серебристого цвета весом 2 мкг каждый. Хотя эти крошечные корольки плутония вместе весили менее 50 мкг, оказалось возможным определить их плотность, температуру плавления и микроструктуру.

В лабораторных условиях металлический плутоний может быть получен по реакциям восстановления галогенидов плутония литием, кальцием, барием (при 1550°) или магнием:

$$PuF_3 + 3Li \quad [\frac{3}{2}Ca, \frac{3}{2}Ba] \rightarrow Pu + 3LiF \quad [\frac{3}{2}CaF_2, \frac{3}{2}BaF_2]$$

$$PuF_4 + 4Li \quad [2Ca, 2Ba] \rightarrow Pu + 4LiF \quad [2CaF_2, 2BaF_2]$$

Металлический плутоний получают также при восстановлении в паровой фазе при 1300° трифторида плутония посредством силицида кальция по реакции

$$10PuF_3 + 2CaSi_2 \rightarrow 10Pu + 3CaF_2 + 6SiF_4$$

или термическим разложением галогенидов плутония в вакууме.

На первом этапе в граммовых количествах металлический плутоний синтезировали путём восстановления трифторида плутония, полученного из двуокиси плутония, металлическим кальцием.

Табл. 9. Оптимальные условия восстановления $PuCl_3$ и PuF_4 кальцием в тигле из MgO.

Номинальное количество плутония, г	Состав шихты	Время нагревания, мин	Максимальная температура в тигле, °С	Выход, %
1	$PuCl_3$+Ca (25%-ный избыток)	2	975	90
1	PuF_4+Ca (25%-ный избыток), 0,25 моль I_2/ /моль Pu; слои Ca+I_2 ниже и выше шихты	2	975	95
10	$PuCl_3$+Ca (25%-ный избыток), 1 г I_2+160 мг Ca выше шихты	2,75	975	95
10	PuF_4+Ca (25%-ный избыток), 0,25 моль I_2/ /моль Pu	0,7	470	98
25	PuF_4+Ca (25%-ный избыток), 0,15 моль I_2/ /моль Pu	4,2	460	98

4.1 Физические свойства плутония

Табл. 10. Свойства металлического плутония.

Фаза	Границы устойчивости, °С	Сингония	Параметры решетки, Å				Плотность, г/см³
			a	b	c	β	
α	Комнатная температура—122	Моноклинная.	6.1835	4.8244	10.973	101.81°± ±0.02	19.816 (25°)
β	122—203	—	—	—	—	—	17.77 (150°)
γ	203—317	Ромбическая.	3.1603	5.7624	10.141	—	17.19 (210°)
δ	317—453	Кубическая.	4.6370	—	—	—	15.92 (320°)
δ¹	453—477	Тетрагональная.	3.327	—	4.482	—	15.99 (465°)
ε	477—640	Кубическая.	3.638	—	—	—	16.48 (500°)

Табл. 11. Коэффициенты линейного расширения и электросопротивление плутония.

Фаза	Коэффициент линейного расширения $\alpha^* \cdot 10^6$	Температурная зависимость		Сопротивление $\rho \cdot 10^6$, ом/см	Температурный коэффициент сопротивления $\frac{1}{\rho} \cdot \frac{d\beta}{dt} \cdot 10^5$
		область температур, °С	$\alpha \cdot 10^6$/ °С		
α	50.8 (25°)	−186—100	$46.85 + 0.0559 \cdot t$	145 (28°)	−21
β	38.0 (164°)	133—197	33.86	110.5 (132°)	−6
γ	34.7	210—310	$\alpha_a = -19.7$ $\alpha_b = 39.5$ $\bar{\alpha}_c = 84.3$ $\alpha_p = 34.7 \pm 3.0$	110 (230°)	−5
δ	−10.0 (320°)	320—440	−8.6	103 (353°)	+7
δ1	−120	465—485	$\alpha_a = 305$ $\alpha_c = -659$ $\alpha_p = -16$	105 (462°)	+45
ε	25.7	490—550	36.5	114 (490°)	−7
Жидкая	50**	—	—	—	—

Плутоний обладает следующими физическими свойствами.

Температура плавления плутония 640°, температура кипения 3235°. Уравнение температурной зависимости давления пара над жидким плутонием: lg p (мм рт. ст.) = -17120/T± 4,592 (1210-1620К); теплоёмкость α-плутония C_p-35,5 Дж/(моль·К), теплота плавления 2,834 кДж/моль (гораздо меньше, чем известные значения для большинства металлов), теплопроводность 4,65-5,80 Вт/(м·К) (при 200-400К); удельное электрическое сопротивление 1,4645 мкОм·м (при 273К); парамагнетик, удельная магнитная восприимчивость $2{,}28 \cdot 10^{-9}$ (при 273К), она изменяется от $2{,}52 \cdot 10^{-6}$ (при 140°, β-Pu) до $2{,}35 \cdot 10^{-6}$ (400°, δ-Pu); вязкость жидкого плутония при 640° $(0{,}437\text{-}0{,}475) \cdot 10^{-2}$ Н/см; уравнение температурной зависимости вязкости lg h = 672/T±0,037 (920-1220К); при нагреве от 310° до 480° сжимается. Теплота испарения металлического плутония 80,46 ккал/моль. Давление пара плутония значительно выше давления пара урана (при 1540° в 300 раз). Плутоний может быть отогнан от расплавленного урана. При комнатной температуре твёрдость по Виккерсу металлического плутония 2,4-2,7 ГПа, для α-Pu (при 20°) модуль нормальной упругости 98,4 ГПа, модуль сдвига 42,7 ГПа, модуль объёмного сжатия 48,4 ГПа.

4.2 Аллотропические модификации плутония

Плутоний обладает шестью различными фазами (кристаллическими структурами) в твердой форме (**Табл.**), больше чем любой другой элемент (в действительности их найдено семь). Некоторые переходы сопровождаются разительными изменениями объема. В двух из этих фаз - дельта и дельта прим - плутоний обладает уникальным свойством сжиматься при повышении температуры, а в остальных - имеет чрезвычайно большой температурный коэффициент расширения. При расплавлении плутоний сжимается, позволяя нерасплавленному плутонию плавать. В своей максимально плотной форме, α- фазе, плутоний шестой по плотности элемент (тяжелее его только осмий, иридий, платина, рений и нептуний). В α-фазе чистый плутоний хрупок, но существуют его гибкие сплавы.

Рис. 8. Монокристалл плутония.

α-Фаза (устойчивая при комнатной температуре) имеет необычно высокий положительный коэффициент расширения и отрицательный температурный коэффициент электросопротивления, а δ-фаза (устойчивая при нагревании в интервале 319-451°) имеет отрицательный коэффициент расширения и положительный температурный коэффициент электросопротивления. Электрическое сопротивление всех фаз высокое, более характерное для полупроводника, чем для металла. Примеси сильно влияют лишь на немногие свойства плутония. В течение нескольких лет δ'-фазу не удавалось обнаружить главным образом потому, что она выпадала или подавлялась очень небольшими количествами элементов, присутствовавшими в качестве примесей. Поэтому вначале некоторые исследователи плутония связывали необычные свойства плутония с наличием примесей в металле. Однако результаты более поздних работ с металлом относительно высокой степени чистоты показали, что примеси не так уж сильно влияют на свойства плутония.

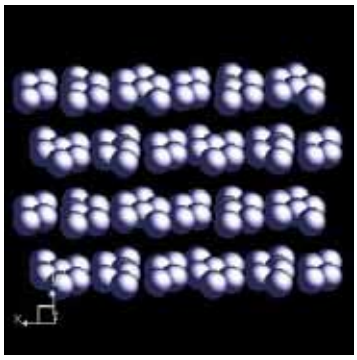

Рис. 9. Моноклинная решётка плутония.

При температурах меньше 120°С стабильна α-модификация с орторомбической структурой (моноклинная решётка с параметрами а=1,0963 нм, b=0,4822, с=1,0963 нм и углом β=101,79°) и **рентгеновской** плотностью 19,816 кг/дм^3. C_p^0=32,77 Дж/(моль К); S^0_{298}=56,46 Дж / (моль К).

Табл. 12. Плотности и температурный диапазон фаз плутония:

Фаза	Плотность, г/см^3	Диапазон существования (°)
альфа	19.84 (20°)	стабильна ниже 122
бета	17.8 (122°)	122 - 206
гамма	17.2 (206°)	224 - 300
дельта/дельта прим	15.9 (319°)	319 - 476
эпсилон	17.0 (476 °)	476 - 641 (точка плавления)
жидкая	16.65 (641°)	641 - до точки кипения

Табл. 13. Равновесные температуры превращения плутония и изменения объёма, вычисленные по рентгеноструктурным данным.

Превращение	Температура превращения	Изменение объема $\left(\frac{v_1 - v_2}{v_1}100\right)$, %
α→β	110±10	9,62
β→γ	190±10	2,67
γ→δ	310±5	6,90
δ→δ′	452±2	-0,36[а]
δ′→ε	480±4	-2,16
δ→расплав	639,5±2	-1,82[б]

Табл. 14. Характеристика кристаллических модификаций плутония

Кристаллич. модификация	Область существования, 0С	Сингония	Пространств. группа	Параметры решетки				ΔН перехода, кДж/моль
				а, им	b, нм	с, нм	угол, град	
α-Pu	до 122	Моноклинная	P21/m	0,6183	0,4822	1,096	101,79	3,43 (α → β)
β-Pu	122-207	Моноклинная	I2тс	0,9284	1,046	0,786	92,13	0,565 (β → γ)
γ-Pu	207-315	Ромбич.	Fddd	0,3158	0,5768	1,016	—	0,586 (γ → δ)
δ-Pu	315-457	Кубич.	Fm3m	0,4637	—	—	—	0,084 (δ → δ′)
δ'-Pu	457-472	Тетрагон.	I4/mmm	0,3327	—	0,4482	—	1,841 (δ′ → ε)
ε-Pu	479-640	Кубич.	Im3m	0,3636	—	—	—	2,824 (ε → ж)

Табл. 15. Кристаллические структуры аллотропических модификаций плутония.

Модификация	Область устойчивости при нагревании, °С	Тип решетки и пространственная группа	Размеры элементарной ячейки, Å	Число атомов в элементарной ячейке	Рентгенографическая плотность, г/см³
Альфа [43, 211]	Ниже 122	Простая моноклинная, $P2_1/m$	При 25° $a = 6,182 \pm 0,001$ $b = 4,826 \pm 0,001$ $c = 10,956 \pm 0,001$ $\beta = 101,74 \pm 0,01°$	16	19,84
Бета [43, 210]	122—206	Моноклинная объемноцентрированная, вероятно, I2/m	При 190° $a = 9,284 \pm 0,003$ $b = 10,463 \pm 0,004$ $c = 7,859 \pm 0,003$ $\beta = 92,13 \pm 0,03°$	34	17,70
Гамма [209]	206—319	Ромбическая гранецентрированная, Fddd	При 235° $a = 3,1587 \pm 0,0004$ $b = 5,7682 \pm 0,0004$ $c = 10,162 \pm 0,002$	8	17,14
Дельта [64]	319—451	Кубическая гранецентрированная, Fm3m	При 320° $a = 4,6371 \pm 0,0004$	4	15,92
Дельта-прим [25]	451—476	Тетрагональная объемноцентрированная, I4/mmm	При 450° [а] $a = 3,3261 \pm 0,0008$ $c = 4,4630 \pm 0,0014$	2	16,07
Эпсилон [64]	476—640	Кубическая объемноцентрированная, Im3m	При 490° $a = 3,6361 \pm 0,0004$	2	16,51
Расплав [147]	Выше 640	—	—	—	При 655° 16,62 [б]

[а] Размеры, приведенные для 450°, получены экстраполяцией результатов измерений, проведенных при более высоких температурах.

[б] Плотность измерена путем гидростатического взвешивания танталового грузика.

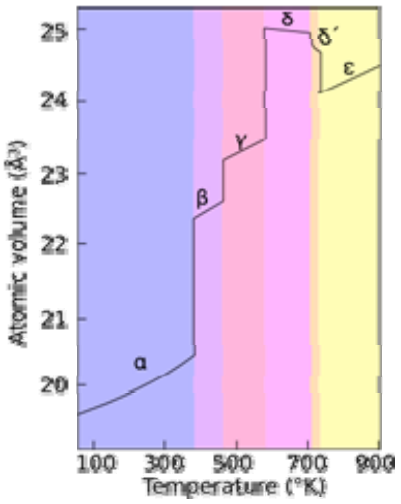

Рис. 9. Изменение плотности плутония при нагревании (Аллотропные превращения плутония).

В **Табл. 13** приведены данные об изменении объема при всех превращениях, включая плавление. Изменения объема, вычисленные по рентгеноструктурным данным, обычно не согласуются с изменениями длины, наблюдаемыми в дилатометрических опытах, так как последние зависят не только от изменений кристаллической структуры и межатомных расстояний, но и от таких внешних факторов, как: 1) образование микропустот; 2) закрытие микропустот в процессах типа спекания; 3) пластические деформации, возникающие из-за изменения размеров и формы образца; 4) эффекты, обусловленные предпочтительной ориентацией; 5) градиенты температуры внутри образца, возникающие при радиоактивном самонагревании плутония, и 6) удержание β-фазы (в α-фазе), влияющее на величину изменения объема при α- β- превращении.

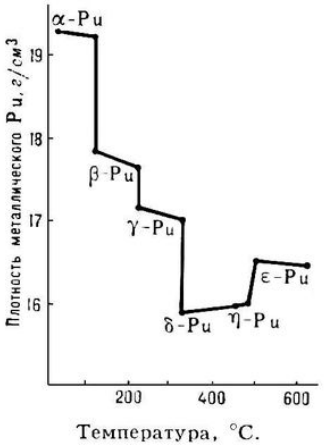

Рис. 10. Диаграмма аллотропных форм плутония при атмосферном давлении.

Аллотропные превращения сильно влияют на электрические и магнитные свойства плутония. Данные по электропроводности плутония в зависимости от температуры представлены на **Рис. 11.** На этом графике даны отношения электрического сопротивления R к абсолютному электрическому сопротивлению R_{273} (146,45 мкОм·см) α-плутония при 0°. При охлаждении образца α-фазы до 1,3К сверхпроводимость не обнаружена; при этой температуре металл оставался сильно парамагнитным.

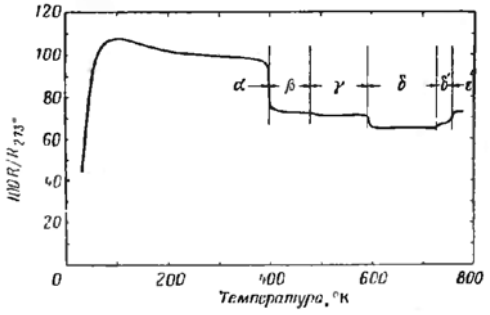

Рис. 11. Изменение электрического сопротивления плутония в зависимости от температуры и абсолютного электрического сопротивления при 273,15К.

Температурная зависимость магнитной восприимчивости плутония приведена на **Рис. 12.**

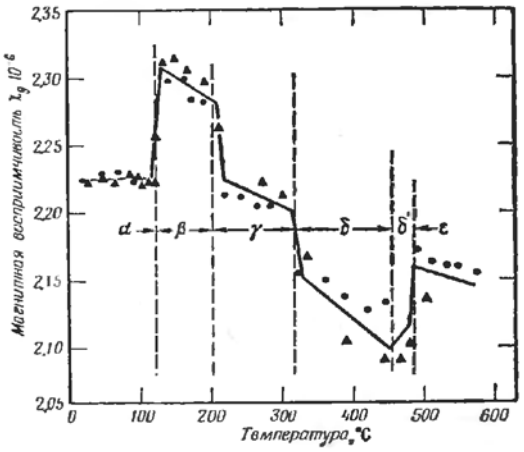

Рис. 12. Изменение магнитной восприимчивости плутония в зависимости от температуры: треуг. – плутоний с высокой начальной плотностью, круги – литой плутоний.

4.3 Механические свойства

По понятным причинам не предполагается, что плутоний будет использован как конструкционный материал, поэтому о его прочностных свойствах мало данных. К сожалению, применение твердого нелегированного металлического плутония в виде тепловыделяющего элемента в ядерном реакторе невозможно из-за наличия шести аллотропических модификаций и больших изменений объема при превращениях. Кроме того, из-за больших изменений объема в сочетании с анизотропией большинства кристаллических фаз в плутонии возникают внутренние напряжения и дефекты, сильно влияющие на упругие и пластические свойства металла. Однако, поскольку все кристаллические фазы плутония, за исключением α-фазы, относительно мягки и легко деформируются, такие напряжения и дефекты имеют большое значение в отношении прочностных свойств лишь при температурах ниже 90°. Почти во всем интервале устойчивости α-фаза плутония имеет довольно большую твёрдость и хрупкость, её тепловое расширение анизотропно, и вследствие моноклинной структуры она обладает очень немногими хорошо выраженными плоскостями скольжения. Поэтому при комнатной температуре в α-фазе наблюдаются очень высокие термические напряжения, причем содержание микропустот в α-плутонии неодинаково и зависит от режимов предыдущей термообработки.

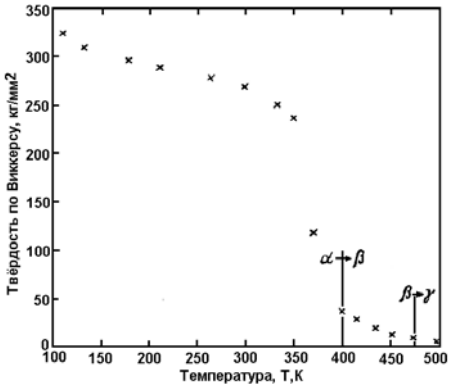

Рис. 13. Изменение твёрдости плутония в зависимости от температуры.

Имеет место большое различие между измеренными значениями предела прочности при растяжении и предела прочности при сжатии. При комнатной температуре прочность при растяжении составляет менее половины прочности при сжатии. У литых и механически обработанных образцов прочность при сжатии составляет порядка 88-110 кг/мм^2, а прочность при растяжении - не более 31-38 кг/мм^2. Прочность на сдвиг α-плутония при комнатной температуре 56,2 кг/мм^2. При низких температурах его ударная вязкость приближается к нулю, но при температурах выше 75° наблюдается небольшое увеличение ударной вязкости α-фазы. С помощью относительно небольших присадок подходящих легирующих элементов при комнатной температуре можно стабилизировать три высокотемпературные модификации плутония.

4.4 Коррозия

Хотя плутоний - реакционноспособный металл, он относительно инертен в сухом воздухе и может храниться в нём. Однако следы влаги сильно ускоряют коррозию. Осушающие средства эффективны в удалении и задержании влаги из газов в присутствии плутония только при относительно низких

температурах (вблизи комнатной температуры и ниже). С увеличением температуры до 75° такие осушители, как селикагель или оксид алюминия, отдают воду плутонию, ускоряя его коррозию. Важно учитывать, что результате саморазогрева плутония за счет тепла, выделяющегося при его радиоактивном распаде, температура кусков плутония, весящих несколько сот граммов, становится на 28-56° выше температуры окружающей среды. Сушка воздуха перхлоратом магния уменьшает скорость коррозии в интервале температур $55\text{-}75^o$ в 65 раз. Легирование плутония цирконием уменьшает скорость коррозии влажным воздухом, но мало влияет на окисление сухим воздухом. Сплав алюминия с 10 вес.% плутония практически не корродирует во время недельной выдержки в чистом кислороде при 400°.