

УДК 669.017:024

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭВТЕКТОИДНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ДВОЙНЫХ СИСТЕМАХ ПЛУТОНИЯ

Тимофеева Л.Ф. (ФГУП ВНИИНМ им. А.А. Бочвара)

Прошло немногим более 60 лет, как получили плутоний — 94-й элемент Периодической системы Д.И. Менделеева и начали изучать его взаимодействие с другими элементами. За короткий период, в основном до 70-х годов, в результате интенсивных исследований учеными разных стран были построены двойные диаграммы состояния плутония с большинством элементов периодической системы, дано описание их фаз и соединений [1, 2]. Двойные диаграммы состояния являются основой многих промышленных сплавов, служат фундаментом для построения тройных и многокомпонентных диаграмм, качество которых определяется точностью и достоверностью двойных систем. Они несут информацию о сложном взаимодействии различных по природе компонентов, роли тех или иных физико-химических и термодинамических факторов.

Объем накопленных к настоящему времени знаний о двойных системах плутония позволяет проанализировать некоторые закономерности их строения и, в частности, невариантных равновесий эвтектоидного типа. Диаграммы состояния плутония характеризуются сложностью вследствие большого числа полиморфных превращений — шести при атмосферном давлении и семи в условиях высокого давления и температуры. Его радиоактивность делает трудоемким и сложным экспериментальное построение диаграмм. Поэтому прогнозирование и проверка достоверности ранее построенных диаграмм с помощью простых зависимостей приобретают особенно большое значение. К таким зависимостям можно отнести уравнения, выведенные для невариантных равновесий в двухкомпонентных системах [3–5] на основе систематизации и обобщения очень большого числа двойных диаграмм состояния. На основании статистического анализа была установлена взаимосвязь между параметрами невариантных равновесий и характеристиками компонентов:

$$\begin{aligned} \text{если } T_n < T_a < T_b, \text{ то } (T_a - T_n)C_n &= T_a - T_b; \\ \text{если } T_b < T_n < T_a, \text{ то } (T_a - T_n)/C_n &= T_a - T_b, \end{aligned} \quad (1)$$

где T_n — температура невариантного равновесия; T_a, T_b — температура плавления или образования компонентов, участвующих в реакции; C_n — концентрация легкоплавкого компонента в точке невариантного равновесия.

Приведенные зависимости носят универсальный характер, так как пригодны для различных типов невариантных равновесий: эвтектического, эвтектоидного, перитектического, перитектоидного, монотектического, монотектоидного независимо от физико-химических свойств компонентов или типа химической связи [3, 4]. Они характеризуются двумя факторами: температурным T_a и T_b и концентрационным C_n , и между ними существует корреляционная связь, вид которой устанавливается с помощью статистического анализа положения невариантных точек. Физический смысл уравнений заключается в том, что оба фактора, температурный и концентрационный, воздействуют на энергию межатомных связей. Если изменится соотношение энергии межатомной связи компонентов, т.е. отношение темпе-

ратуры их плавления, то изменится и равновесное значение параметров. Принцип оценки энергии межатомной связи компонентов по температуре и концентрации является в известной мере упрощенным, но в то же время достаточно общим и поэтому может быть применен для разных компонентов и равновесий. Этим и объясняется столь широкий диапазон применения уравнений.

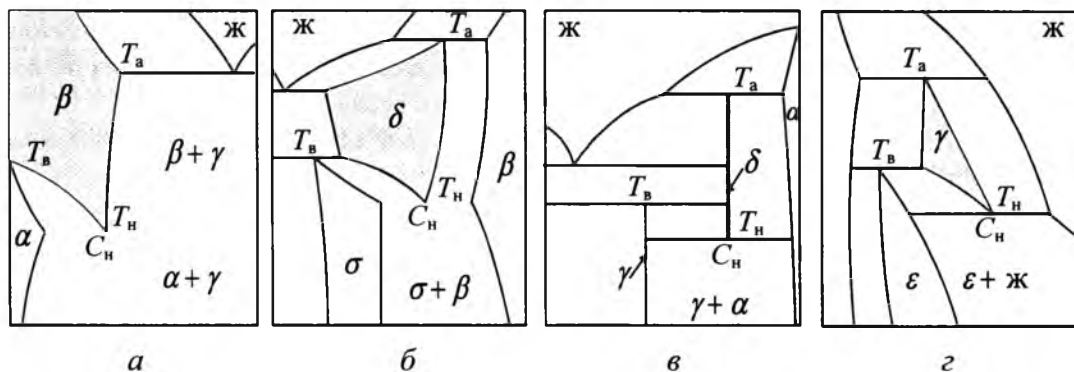
В отношении двойных плутониевых систем представляло интерес оценить соответствие параметров эвтектоидных равновесий приведенным закономерностям. Важно было также проверить параметры эвтектоидного распада δ -твердого раствора плутония в системах с элементами группы III-B — алюминием и галлием в связи с различиями в начертании низкотемпературной области [1, 2, 6—11].

Расчет зависимости эвтектоидных превращений двойных систем плутония. Эвтектоидное превращение представляет собой распад одной твердой фазы (твердого раствора, фазы или соединения постоянного или переменного состава) на две разного состава. Эвтектоидное равновесие относится к типу $T_n < T_b < T_a$. Для анализа было использовано уравнение (1), преобразованное в выражение:

$$[(T_a - T_n)/T_a]C_n = 1 - T_b/T_a \text{ или } [(T_a - T_n)/T_a]C_n + T_b/T_a = 1. \quad (2)$$

В соответствии с обозначениями [5] $[(T_a - T_n)/T_a]C_n = K_n$ — коэффициент невариантного, в данном случае эвтектоидного взаимодействия; $T_b/T_a = f$ — температурный фактор; T_a, T_b — максимальная абсолютная температура появления равновесия эвтектоидно распадающейся фазы с фазами эвтектоида, причем $T_a > T_b$. Преобразованное уравнение показывает, что сумма коэффициента эвтектоидного равновесия и температурного фактора $K_n + f = 1$. Это означает, что график корреляционной зависимости между ними должен быть представлен прямой, отсекающей по осям отрезки K_n и f , равные единице.

Типичные случаи реальных видов эвтектоидного распада, обозначения температуры и концентрации приведены на рис. 1, где указаны также фазы, участвующие в эвтектоидных реакциях. Обращает на себя внимание реакция распада твердого раствора на другую твердую фазу и жидкость. В двойных системах плутония имеется восемь реакций такого типа, они характерны для случаев, когда второй элемент имеет несколько полиморфных превращений.



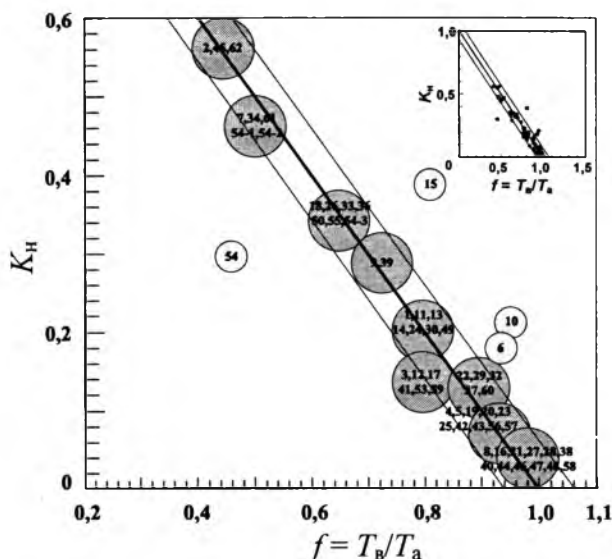
Р и с. 1. Эвтектоидный распад твердого раствора компонента (а), соединения переменного состава (б), химического соединения постоянного состава (в), твердого раствора одной фазы с образованием твердого раствора другой фазы и жидкости «ж» [5] (г)

Характеристика двойных систем плутония эвтектоидного типа. Рассмотрим двойные диаграммы состояния плутония [1, 2], имеющие эвтектоидные равновесия, включая и предполагаемые. Было выявлено 53 эвтектоидных превращения в 30 двойных системах. Для проверки зависимости были выбраны также пять двойных систем, которые имеют эвтектические реакции и параметры которых надежно установлены, поскольку реакции с участием жидкой фазы, как правило, легче и быстрее завершаются, чем в твердом состоянии.

Компонентами в рассмотренных системах являются различные по своей природе элементы. В 39 случаях эвтектоидный распад испытывают твердые растворы на основе одного из компонентов (см. рис. 1, а), из них 19 приходится на распад δ -Pu, семь — на распад ε -Pu. В семи системах происходит распад соединений переменного или постоянного состава (см. рис. 1, б, в), в восьми случаях один твердый раствор распадается с образованием другого твердого раствора и жидкой фазы (см. рис. 1, г). Рассматриваемые соединения и твердые растворы разнообразны по кристаллической структуре.

Наибольшее число эвтектоидных превращений наблюдается в двойных системах плутония с переходными элементами (Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Hf, Zr, Ru, Os, Rh, Pd, Y), затем в порядке убывания — с лантаноидами (La, Ce, Gd, Dy, Nd, Sm, Er), актиноидами (U, Np, Th, Cm), элементами группы III-B (Al, Ga, In, Tl), далее по одному превращению с элементами групп II — Zn, IV — C и V — O. В некоторых случаях в одной системе имеется по несколько эвтектоидных превращений. Так, по два превращения наблюдается в системах с Hf, Ce, Cm, La, Sm, Th, Al, In, по три и четыре — в системах с Np, Ti, U, Zr, пять — в системе с Ga [1]. Для системы плутония с алюминием проанализированы характеристики эвтектоидных превращений, проходящих в условиях всестороннего сжатия при постоянном давлении, — изобарные сечения при давлении от 0,1 до 0,6 ГПа.

Анализ эвтектоидных превращений в двойных системах плутония. Связь между коэффициентом эвтектоидного взаимодействия и температурным фактором отражена рис. 2. Видно, что большая часть экспериментальных точек располагается на корреляционной прямой или вблизи нее, подтверждая справедливость универсальной зависимости для невариантных равновесий на двойных диаграммах состояния плутония. Так, для эвтектических реакций отклонение от прямой не превышает $\pm 0,03$. Для большинства эвтектоидных равновесий всех типов оно не превышает $\pm 0,05$ единицы (пунктирные линии). В четырех системах (точки 40, 41, 6 и 55) наблюдается немного большее отклонение, но и оно не превышает 0,09—0,1. Параметры эвтектоидных равновесий в системе плутония с алюминием для изобарных сечений при давлении 0,1, 0,3, 0,6 ГПа (точки 54-1, 2, 3) также соответствуют установленной зависимости и находятся в пределах корреляционного коридора с максимальным отклонением от единицы $\pm 0,06$. Такой разброс, как и $\pm 5\%$ -ное отклонение для большинства систем, по всей вероятности, обусловлены неточностью экспериментальных данных, что для эвтектоидных превращений, особенно протекающих при низкой температуре, возможно из-за трудности достижения равновесия при низкой скорости диффузии в твердом состоянии. Можно отметить, что указанный разброс не связан с природой компонентов, так как для определенных групп систем отсутствует закономерное отклонение от этого урав-



Р и с. 2. Связь между коэффициентом эвтектоидного равновесия $K_n = [(T_a - T_n)/T_a]C_n$ и температурным фактором $f = T_B/T_a$ в двойных системах плутония: I, эвтектика — 1 — Au, ж; 2 — Be, ж; 3 — Cu, ж; 4 — Fe, ж; 5 — Th-1, ж. II, эвтектоидный распад твердого раствора — 7 — Ce-1, δ ; 9 — Cm-1, δ ; 12 — Dy, δ ; 13 — Er, δ ; 14 — Gd, δ ; 16 — Hf-2, δ ; 18 — La-1, δ ; 20 — Mn, ϵ -Pu; 21 — Ni, ϵ -Pu; 23 — Np-1, ϵ -Pu; 24 — Np-2, η ; 25 — Np-3, β -Np; 27 — Os, ϵ -Pu; 29 — Rh, ϵ -Pu; 30 — Ru, ϵ -Pu; 33 — Sm-2, δ ; 34 — Th-2, β -Th; 36 — Th-3, δ ; 37 — Ti-1, δ ; 38 — Ti-2, η ; 39 — Ti-3, δ ; 40 — Ti-4, β -Ti; 41 — U-1, ϵ -Pu; 42 — U-2, δ' -Pu; 43 — U-3, β -U; 45 — Zn, δ ; 46 — Zr-1, δ ; 47 — Zr-2, δ ; 48 — Zr-3, δ ; 49 — Zr-4, β -Pu; 50 — Al-1, $\delta = \alpha$ -Pu + PuAl (93 °C, 8,9% Al); 51 — Al-2, $\delta = \alpha$ -Pu + Pu₃Al (93 °C, 8,9% Al); 52 — Al-3, $\delta = \beta$ -Pu + Pu₃Al (175 °C, 6,7% Al); 55 — Ga-1, $\delta = \alpha$ -Pu + Pu₃Ga (97 °C, 7,9% Ga); 56 — Ga-2, $\eta = \epsilon$ + Pu₃Ga; 57 — Ga-3, $\eta = \delta$ + Pu₃Ga; 58 — Ga-4, $\eta = \text{PuGa} + \text{Pu}_3\text{Ga}_3$; 61 — In-2, δ ; 62 — Tl, δ . III, эвтектоидный распад соединения постоянного состава — 6 — C, PuC₂; 26 — O, PuO_{1,61}; 28 — Pd, PuPd; 53 — Al-4, Pu₃Al; 54 — Al-5, PuAl = Pu₃Al + PuAl₂; 59 — Ga-5, PuGa_{3,7}; 60 — In-1, η . IV, эвтектоидный распад твердого раствора одной фазы с образованием твердого раствора другой фазы и жидкости: 8 — Ce-2, γ — Ce; 10 — Cm-2, β -Cm; 11 — Co, ϵ -Pu; 15 — Hf-1, β -Hf; 17 — Fe, ϵ -Pu; 19 — La-2, γ -La; 22 — Nd, β -Nd; 32 — Sm-1, γ -Pu. V, эвтектоидный распад δ -Pu твердого раствора в условиях всестороннего сжатия, изобарные сечения — 54-1, Al-6, $\delta = \alpha$ -Pu + PuAl, $P = 0,1$ ГПа; 54-2, Al-7, $\delta = \beta$ -Pu + PuAl, $P = 0,3$ ГПа; 54-3, Al-8, $\delta = \beta$ -Pu + PuAl, $P = 0,6$ ГПа

Анализ эвтектоидных превращений в диаграммах состояния плутония с элементами группы III-B таблицы Менделеева. Уравнение (2) было использовано для анализа различных вариантов эвтектоидных превращений в диаграмме состояния Pu—Al: распада твердого раствора на основе δ -фазы плутония и соедине-

нения. В то же время находящиеся далеко за пределами корреляционного коридора точки (точки 10, 15, 54) свидетельствуют о необходимости проверки параметров соответствующих им реакций.

Здесь можно еще раз отметить, что в двойных системах плутония уравнение $K_n + T_B/T_a = 1$ выполняется для эвтектоидных превращений любого твердого раствора, соединений постоянно-го и переменного состава независимо от кристаллической структуры и природы фаз (см. рис. 2, группы I—V).

Анализ данных подтвердил ранее сделанное заключение [3—5] о необходимости благоприятного температурного фактора для образования эвтектоида. Фактически для всех эвтектоидных превращений в двойных диаграммах плутония разность температуры T_B и T_a меньше 60%, абсолютная температура эвтектоида всегда больше 0,4 T_a — максимальной абсолютной температуры равновесия эвтектоидно распадающейся фазы с одной из фаз эвтектоида. В большинстве случаев она еще выше. Все это позволяет использовать уравнения (1), (2) для анализа эвтектоидных превращений в двойных системах плутония, проверять их достоверность и прогнозировать эвтектоидные параметры и характерные точки эвтектоидных областей.

ний Pu_3Al , PuAl . Вопрос о распаде δ -фазы плутония был предметом многолетней дискуссии и решен путем экспериментального обоснования в работах российских исследователей [7, 8, 11]. Соединение Pu_3Al распадается с образованием PuAl и δ -фазы плутония [7, 8], тогда как в диаграмме западных ученых соединение Pu_3Al существует при комнатной температуре, соединение PuAl испытывает эвтектоидный распад [6]. В таблице приведены характеристики превращений, их параметры и результаты расчета коэффициентов эвтектоидного взаимодействия K_n , температурного фактора и их суммы как показателя соответствия закономерности неинвариантных равновесий. Из таблицы видно, что из рассмотренных трех вариантов эвтектоидного распада δ -фазы плутония только для первого случая сумма $K_n + f$ составила 0,97, наиболее близкую к единице. Поэтому с точки зрения рассматриваемой закономерности более корректным можно считать эвтектоидный распад δ -фазы с образованием соединения PuAl , параметры которого были получены путем экстраполяции надежно установленных границ δ -области.

**Расчет коэффициента эвтектоидного взаимодействия для превращений
в двойных системах плутония с алюминием**

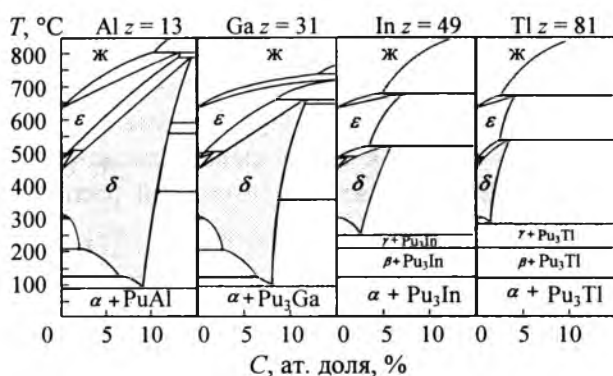
Эвтектоидное превращение	T_b , К	T_e , К	T_n , К	C_n , ат. доля*	$f = T_e/T_n$	$K_n = [(T_n - T_e)/T_n]C_n$	$K_n + f$	T_n/T_e
$\delta \rightarrow \alpha\text{-Pu} + \text{PuAl}$ 93 °C, 8,9% Al [7—9, 11]	653	398	366	0,822	0,61	0,36	0,97	0,56
$\delta \rightarrow \alpha\text{-Pu} + \text{Pu}_3\text{Al}$ 93 °C, 8,9% Al (вариант реакции (1))	833	398	366	0,644	0,48	0,36	0,84	0,44
$\delta \rightarrow \beta\text{-Pu} + \text{Pu}_3\text{Al}$ 175 °C, 6,7% Al [10]	833	483	448	0,732	0,58	0,34	0,92	0,54
$\text{Pu}_3\text{Al} \rightarrow \delta + \text{PuAl}$ [7, 8]	1061	863	653	0,385	0,81	0,15	0,96	0,62
$\text{PuAl} \rightarrow \text{Pu}_3\text{Al} + \text{PuAl}_2$ [6]	1813	833	466	0,4	0,46	0,3	0,76	0,26

*Атомная доля компонента с более низкой температурой образования, определяется отношением отрезков эвтектоидной горизонтали, на которые ее делит эвтектоидная точка.

По данным [7, 8, 11] соединение Pu_3Al распадается при 380 °C по реакции $\text{Pu}_3\text{Al} = \delta + \text{PuAl}$, сумма $K_n + f$ для него составляет 0,96 и не выходит за пределы обычного отклонения, что может свидетельствовать о реальности такого распада. В то же время по данным работы [6] соединение PuAl распадается на $\text{Pu}_3\text{Al} + \text{PuAl}_2$ при 193 °C, для этой реакции отклонение суммы $K_n + f$ от единицы составляет 24%, что значительно превышает обычные 5—9% и указывает на необходимость экспериментального уточнения. На основании изложенного можно заключить, что в системе плутоний—алюминий эвтектоидный распад δ -фазы должен проходить по реакции $\delta = \alpha\text{-Pu} + \text{PuAl}$, соединение PuAl должно существовать при комнатной температуре, соединение Pu_3Al распадаться по реакции с образованием δ -фазы и PuAl .

Следует отметить, что в системах плутония с другими элементами группы III-B — Ga, In, Tl эвтектоидное превращение δ -фазы проходит с образованием

$\alpha(\beta)$ -Pu и соединения $\text{Pu}_3(\text{Ga}, \text{In}, \text{Tl})$ в отличие от образования α -Pu и соединения PuAl в системе Pu—Al. Параметры превращения в этих системах соответствуют уравнению (2), отклонение суммы $K_n + f$ от единицы находится в пределах 3—9% (точки 55, 61, 62 на рис. 2). Характерно, что в двойных сплавах плутония с элементами группы III-B температура эвтектоидного превращения δ -фазы повышается от $\sim 90^\circ\text{C}$ в системе Pu—Al до $\sim 300^\circ\text{C}$ в системе Pu—Tl, соответственно область ее



Р и с. 3. Зависимость области δ -фазы, температуры эвтектоида и состава эвтектоидной точки от атомного номера второго элемента

При приложении давления температура эвтектоидного распада в соответствии с правилом Ле-Шателье также повышается, соответственно растворимость и область существования δ -твердого раствора уменьшаются. Так, в системе Pu—Al в условиях всестороннего сжатия при давлении $\sim 0,6$ ГПа эвтектоидный распад δ -фазы проходит при той же температуре, что и в системах Pu—In и Pu—Tl при атмосферном давлении.

Закключение. Анализ эвтектоидных превращений, выявленных в 30 двойных диаграммах плутония с различными по физической и химической природе элементами, подтвердил и показал возможность применения для систем плутония универсальной зависимости неинвариантных превращений. Она устанавливает связь между параметрами эвтектоидного равновесия — температурой и составом, температурой образования фаз эвтектоида в виде уравнения $K_n + T_b/T_a = 1$. Показано, что для образования эвтектоидов в двойных системах плутония необходим благоприятный температурный фактор: максимальная температура образования фаз эвтектоида T_b и T_a не должна различаться более чем на 60%, абсолютная температура эвтектоида должна быть всегда больше $0,4 T_a$. Применение зависимости для проверки эвтектоидных равновесий в диаграммах состояния плутония с элементами группы III-B Al, Ga, In, Tl подтвердило правильность установленных параметров для распада δ -твердого раствора при атмосферном и повышенном давлении, а также для интерметаллических соединений (Pu_3Al и всех распадающихся по эвтектоидной реакции соединений и фаз в сплавах плутония с галлием и индием). В то же время для нескольких систем выявлены превращения, требующие экспериментальной проверки и уточнения, как, например, соединения PuAl [6]. Температура эвтектоидного превращения твердых растворов на основе δ -фазы плутония в сплавах с элементами группы III-B повышается в соответствии с увеличением атомного номера элемента, при этом область существования δ -фазы уменьшается.

существования и растворимость, как показано на рис. 3, уменьшаются. Эти изменения происходят в соответствии с увеличением атомного номера (заряда ядра) легирующего элемента, а не других важных характеристик, таких, как металлический радиус или электроотрицательность, зависимость которых в ряду элементов Al, Ga, In, Tl носит монотонный характер из-за отклонения свойств галлия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. **Диаграммы** состояния двойных металлических систем. Справочник. М.: Машиностроение. В 3 т.: 1996, т. 1, 992 с.; 1997, т. 2, 1024 с.; 1999, т. 3. Книга 1, 872 с.; 2000, т. 3. Книга 2. 448 с.
2. **Кутайцев В.И.** Сплавы тория, урана и плутония. Сборник материалов по диаграммам состояния и кристаллическим структурам. М.: Госатомиздат, 1962. 224 с.
3. **Воздвиженский В.М.** Прогноз двойных диаграмм состояния. По статистическим критериям. М.: Металлургия, 1975. 223 с.
4. **Воздвиженский В.М.** Уравнения для расчета концентраций невариантных точек в двухкомпонентных системах. — Цветные металлы, 1971, № 1, с. 105—108.
5. **Ефимов Ю.В.** Некоторые закономерности эвтектоидных превращений двойных систем. — Журн. физ. химии, 1967, т. XLI, № 7, с. 1683—1686.
6. **Ellinger F., Land C., Miner W.** The solubility limits of aluminium in delta plutonium and some revisions of the plutonium — phase diagram. — J. Nucl. Mater., 1962, v. 5, № 2, p. 165—172.
7. **Timofeeva L.F.** Low temperature equilibrium ageing under self-irradiation in binary alloys of plutonium with elements of the IIIB group. — In: Proc. of the Intern. Conf. on Ageing Studies and Lifetime Extension of Materials. Oxford, July 10—13, 1999. Dordrecht: Kluwer Academic Publisher, 2001, p. 191—198.
8. **Тимофеева Л.Ф.** Низкотемпературное равновесие, старение и самооблучение в двойных сплавах плутония с элементами III-B группы. — В сб.: Избранные труды ВНИИНМ. М., 2002, т. 2, с. 144—153.
9. **Hecker S., Timofeeva L.F.** A table of two diagrams. — J. Los Alamos Science, 2000, № 26(1), p. 244—251.
10. **Бочвар А.А., Конобеевский С.Т., Кутайцев В.И. и др.** Взаимодействие плутония с другими металлами в связи с их расположением в Периодической системе Д.И. Менделеева. — Труды II Женевской конф. Докл. сов. ученых, 1959, т. 3, с. 376—395.
11. **Чеботарев Н.Т., Курило В.С., Тимофеева Л.Ф. и др.** Влияние температуры и давления на фазовое равновесие в сплавах систем плутоний—алюминий, плутоний—галлий. — Вопросы атомной науки и техники. Сер. Материаловедение и новые материалы, 1990, вып. 3, № 37, с. 20—28.

Поступила в Редакцию 4.04.03

УДК 621.039.526

ТЕКУЩИЕ И ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ЗАДАЧИ ТОПЛИВООБЕСПЕЧЕНИЯ ЯДЕРНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

Солонин М.И., Коновалов И.И. (Минатом России)

В июне 2004 г. исполняется 50 лет со дня пуска первой в мире промышленной АЭС в Обнинске. Это достаточный период для того, чтобы рассмотреть, насколько оправдались ожидания, имевшие место на заре развития ядерной энергетики, во взаимосвязи с концептуальными вопросами ее топливообеспечения, ядерного топливного цикла.

Как известно, главными аргументами в пользу создания в 50—60-е годы прошлого столетия промышленной ядерной энергетики являлись накопленный в ходе военных программ по созданию ядерного оружия научный и практический опыт в области реакторной технологии, гидрометаллургического и радиохимического производств, наличие высококвалифицированных кадров, необходимость альтернативных источников энергии в целях постепенного замещения традиционных на органическом топливе. В части обеспечения сырьевыми ресурсами важными аргу-