

文章编号: 1007-4627(2006)03-0343-05

钚材料的老化*

王同权, 于万瑞, 冯煜芳

(国防科学技术大学光电科学与工程学院, 湖南 长沙 410073)

摘要: 钚材料具有极其复杂的物理化学特性, 关于钚材料从微观到宏观等各个角度的科学研究都是对当前科学和技术的挑战。关注钚材料的老化研究, 综合分析了引起钚材料老化的 3 种机制, 以及研究采用的方法、手段和取得的成果, 为相关研究提供参考。

关键词: 钚; 老化机制; 衰变; 表面腐蚀; 相变不稳定性

中图分类号: TG146.8 **文献标识码:** A

1 引言

多, 导致复杂的

钚(Plutonium)元素于 1941 年由 Seaborg 等^[1]发现, 其原子序数 94, 熔点为 913 K, 在室温到熔点之间存在 6 种同素异晶体^[2], 加上液态和气态, 共有 8 种状态。常压下钚材料结构随温度变化如图 1 所示。从图中可以看出, 在 583 K 的温度下, 钚金属形成了面心立方结构, 这就是延展性、柔韧性好的 δ 钚, 相对于脆性 α 钚的密度差别达 20%; 钚的相变还与化学掺杂密切相关, 在纯钚中加入少量的镓、铝等元素还可得到物理性能好的稳定 δ 钚。从表 1 可以看出, δ 钚和 α 钚金属与不锈钢类似, 其导热、导电性差(与铝相比), 但是钚的压缩系数大, 其可压缩性比铝大。

钚材料的物理特性极其复杂, 而钚的化学性质也非常复杂。研究结果表明, 在溶液中, 钚正离子可以与其它溶液中的离子或分子构成多达 12 种化学键, 甚至可以有 4 种氧化态混合存在。导致钚具有极其复杂的物理、化学特性的根本原因是基态外层电子的 $5f^6 7s^2$ 结构。从元素周期表中可以看出, 钚元素位于锕系元素中部, 外层电子结构为 $5f^6 7s^2$, 原子核外层电子的填充位置正是 $5f$ 和 $6d$ 轨道能级复杂交错处。元素周期表中钚前一元素镎外层电子结构为 $5f^4 6d 7s^2$, 钚后一元素镅为 $5f^7 7s^2$, 因此钚极易产生多种金属相。而数目较多的外层电子也可能使得可以参与化学反应的键电子

* 收稿日期: 2005-12-12; 修改日期: 2006-05-30

作者简介: 王同权(1970-), 男(汉族), 浙江义乌人, 副教授, 博士后, 从事辐射与物质相互作用研究;

E-mail: tqwang@nudt.edu.cn

化学特性。

图 1 钚材料的相变

表 1 钚与其他金属的物理参数对比

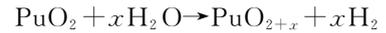
金属	导热率 ($\text{cal} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	电阻率 (Ωcm) ($\times 10^{-6}$)	压缩系数 (GPa^{-1})	杨氏模量 (GPa)
铝	0.530	2.9	0.015	70
不锈钢	0.036	70	0.0007	180
α 钚	0.010	145	0.020	100
δ 钚镓合金	0.022	100	0.033	42

钚材料的制造工艺复杂、成本很高，又由于钚的放射性、化学剧毒以及物理化学性质随外部环境变化敏感等，导致钚材料的生产、存储和处理等都相当困难。目前世界上的钚储量主要有几百吨（其中美国 99.5 吨、俄罗斯约 125—200 吨、其他国家约 18 吨）。随着库存钚材料尤其是核武库中钚部件存放时间增长，钚材料的老化研究已经日显迫切。美国于 1996 年开始实施的“武库科学管理计划”中明确要求能源部(DOE)“建立一项科学管理计划，以确保美国在核武器领域的核心地位和技术能力^[3]”。在没有核试验的条件下，武库科学管理计划必须具备以下功能：(1) 支持一项集中而全面的计划，提高对持久武库的认识；(2) 预测、检测和评估库存老化产生的潜在问题；(3) 按照需要整修和重新制造武器和部件；(4) 为在目前和未来支持国家核威慑而保持必需的科学和工程机构。钚材料的老化是库存核武器寿命评估中最关键也是最棘手的问题之一，所以对于钚材料的老化研究至关重要^[4]，将直接影响库存核武器的保养和未来核武器的制造计划。

目前的研究表明，钚材料的老化主要源于 3 种因素，第一是由表及里的化学腐蚀引起的老化，这是普通材料老化的主要机制；第二是相变导致的材料老化，由于固态钚材料存在 6 种相，所以相变老化与钚材料性质变化关系异常复杂；第三是钚元素自发衰变导致的自辐射损伤、氦气生成等引起的老化。

2 化学腐蚀

虽然钚材料的化学特性活泼，据研究，在干空气中的氧化速率仅为 20 pm/h（约小于 $0.2 \mu\text{m}/\text{a}$ ）。这极小的腐蚀速率机制类似于铝材料，钚材料表面很快被氧化，导致整个材料表面被一层 PuO_2 所保护。但是在潮湿的空气中，钚材料的老化将异乎寻常，在室温下氧化腐蚀速率可达到干空气中的 200 倍，在 100°C 下氧化腐蚀速率达到干空气中的 10 万倍^[4]。Haschke 等^[5]研究了潮湿空气中钚材料的高速氧化机制。由于水吸附溶解在钚表面，导致氢和钚过氧化物的生成，反应式如下：



其中 x 可以达到 0.26，氢气的产生一方面导致 PuO_2 保护层的破裂，另一方面穿透氧化保护层裂纹与 Pu 快速反应产生氢化物 PuH ，并结晶成核。氢化反应速率随着结晶成核面积指数增长，氢化钚进而与扩散进入的氧原子发生氢催化的快速化学反应。同时氧化物外表面吸附氧所形成一个向内扩散氧梯度，氧原子通过扩散进入氧化物，使得 PuO_2 进一步氧化并释放氢原子和氧原子，导致了水催化反应的形成。在以上两方面的共同影响下，最终导致潮湿环境下钚材料腐蚀速率成千上万倍的增长。

图 2 X 光吸收精细结构谱分析实验设置

在钚的表面化学研究方面，采用的实验手段主要有 X 光吸收精细结构谱分析(XAFS)。实验设置如图 2 所示，实验得到的 X 射线吸收曲线如图 3 所示。其中从 X 射线吸收限附近 30 eV 能量范围内的曲线段称为近 X 吸收限结构(XANES)，而在离开吸收限略远的振荡状曲线(约有 1 keV 能量范围)称

图 3 X 光吸收精细结构谱

为扩展 X 吸收限结构(EXAFS), 其中 X 射线吸收限附近的这两种曲线结构(如 EXAFS 的明显振荡)是源于钷原子周围其他因素的微扰, 结合理论物理中的微扰理论, 采用傅立叶变换以及相应分析, 可以通过 EXAFS 分析得到钷的周围原子排布情况, 通过 XANES 分析得到钷的化学键价态。对于钷的表面化学分析还有 X 射线光电谱分析(XPS)等其

他手段。对于钷的化学腐蚀研究已经取得了许多新的认识, 但是对这种异常的表面化学腐蚀老化机制的全面认识还有待深入^[4]。

3 钷的相变

钷材料的相变是所有材料中最为复杂的, 从图 1 可以看出相变与温度的复杂关系, 而钷材料的相变还对环境压力、化学掺杂也非常敏感。尤其镓、铝等元素的掺入改善了钷的柔韧性和延展性, 并且对于温度稳定的 δ 钷, 这对于钷材料的加工、存储和应用起到了重大作用。

图 4 给出了美国和俄罗斯的 Pu-Ga 平衡相图对比, 其中阴影区 δ 相稳定区。可以看出, 两个相图的差别非常明显。由于 δ 相在具体应用中的重要性, 美国对于存在的相图差别非常关注。从美国的相图中可以看出, 100 °C 以下 δ 相是可以平衡的。而俄罗斯的相图表明, 100 °C 以下 δ 相分解为 α 相和 Pu_3Ga 的混合态。关于钷掺杂的相图更多的讨论可以参考 Hecher 和 Timofeeva 的相关文章。

图 4 美国(左)和俄罗斯(右)的 Pu-Ga 平衡相图

对于钷材料的相变实验监测手段主要有差热扫描分析(DSC)、透射电子显微镜(TEM)以及 XAFS 等^[6]。DSC 通过测量样品吸收热量随温度的变化, 分析样品的相变曲线, 还可以得到老化钷部件的可退火损伤情况和钷材料内部杂质的迁移等重要信息。而 TEM 可以通过观测钷切片得到钷材料内部的相结构。XAFS 可以给出晶体结构信息, 进而推测材料的相变情况。

4 自辐照损伤

除了相变之外, 钷材料的老化不仅仅由表及里, 还有一种由里向外萌发的老化机制, 即自辐照效应, 钷材料的 α 放射性导致了这种特殊方式的老化机制。钷元素以 α 衰变为主, 以 ^{239}Pu 为例:



其中衰变产物中的 α 粒子与 ^{235}U 根据能量守恒和动量守恒原则分配核反应能, 因此衰变产生的 α 粒子具有高达 5 MeV 的动能, 而剩余核 ^{235}U 也具有 86

keV 的反冲能。如此高能量的核反应产物在钷材料中穿行, 在粒子穿行的路径上将产生大量的电离以及 Frenkel 缺陷。高密度电离导致材料电学性能的瞬时变化, 而 Frenkel 缺陷的产生是一个极其复杂的材料晶格原子的离位级联过程^[7]。据估计^[4], 每个衰变产物粒子的穿行导致大量的级联碰撞相互作用, 产生大量的离位原子和晶格缺陷, 每次 α 衰变事件将产生约 2 500 个 Frenkel 缺陷。每次衰变产生如此大数目的缺陷对, 以至于 10 年内钷材料中的每个原子平均经历一次离位, 损伤系数为 0.1 dpa/a(Displacements per atom per year)。图 5 给出了低温(4 K)钷材料的体积随自辐照损伤系数的变化关系曲线。从图中可以看出, α 钷随 Frenkel 缺陷的产生导致体积的膨胀, 而 δ 钷的体积却随 Frenkel 缺陷的产生导致体积的收缩。实验结果还表明, 随着损伤系数的增加, α 钷的体积变化到约 10% 时接近饱和, 而 δ 钷的体积变化到约 15% 时接近饱和, 都达到约 18.4 g/cm³ 的无定形态密度。

图 5 自辐射损伤导致的体积变化

碰撞级联过程中在产生 Frenkel 缺陷的同时,也导致局部晶格的剧烈振荡,在宏观上表现为局部高温融化区的产生^[7],从而导致钚材料内部晶格结构的破坏,甚至局部的相变,以至于可能导致钚材料的性能退化。而产生 Frenkel 缺陷更直接改变钚元素的格点分布,由于晶格振荡以及缺陷的扩散运动,Frenkel 缺陷可能复合,这就是所谓的退火,这种退火行为减缓了钚材料的老化。图 6 给出了通过材料电阻率的在线测量得到的钚自辐射损伤退火温度规律。从图中可以看出,退火曲线基本上可以分为三段,在 100 K 左右就有大部分的 Frenkel 缺陷复合,这可以解释为自间隙原子游动的结果;而 200 K 左右的退火可以认为是自间隙原子游动、空位游动共同参与复合的结果;而在 200 K 以上时,甚至连缺陷团都具有游动性,因此在 400 K 以上可以使得缺陷完全复合^[4]。

图 6 辐射损伤退火规律

自发衰变的另一效应是钚材料中元素百分比的变化以及新元素的杂质产生^[8],研究表明,²⁴¹Pu 的 β 衰变产生的镅元素有利于 δ 钚的面心结构的稳定,而镅元素的 α 衰变产物镎以及钚的 α 衰变产物铀又不利于 δ 钚的面心结构的稳定。

衰变产生的氦气在钚金属中的溶解度很低,氦气在钚金属中迁移直至在晶格空位处聚集或溢出钚材料表面。据估计^[4],经过 50 年的存储期,1 kg 的钚将产生 0.2 L 的氦气(1 个标准大气压下)。对许多金属(如镍、铜、铝等)的辐照损伤研究表明,氦气与晶格空位的共同作用可以导致材料的辐射肿胀和脆性变化。

为了研究钚材料的自发衰变导致的老化问题,2002 年 5 月 13 日,美国 LANL 研制了所谓的加速老化钚部件,也就是在钚部件中将半衰期较短的 ²³⁸Pu 比成分增加到 7.5%,相当于将钚部件的自发核衰变老化加速到原来的 16 倍。通过与正常钚部件的对比研究得到了钚材料的老化评估^[9]。

5 结论

钚材料的老化涉及的研究难度大,从微观到宏观,从固体物理、核物理到力学学科的交叉,都需

要多尺度精细的物理研究。美国以 LLNL 和 LANL 为代表,专门设计了大规模的试验,以期通过相关研究,给出钚材料寿命的可靠评估。

到目前为止,引起钚材料老化的 3 种基本机制已经明确,为了避免或降低化学腐蚀引起的老化,通常可以采用钚材料的表面镀保护层,以及用特殊设计的密闭容器加以封装。由于钚材料在加入了适当的镅元素形成了稳定性好的 δ 钚,在适当的温度条件下加以保存,因此经过几十年保存的钚部件未发现相变产生的重要老化现象。自发核衰变引起的钚材料老化是目前认为钚部件失效的关键因素,其中的自辐照损伤形成的空洞和衰变产生的氦气共同作用,被认为是辐射肿胀和材料脆性变化的根源。

但是在目前的认识水平下,对以上 3 种老化机制的深入认识还有很多争议,尤其在微观的物理解释上存在困难,而从微观变化解释宏观的物理性质变化更加缺乏理论和实验的支持。对钚材料老化的深入研究是对当今材料学科、固体物理和大规模计算机模拟的挑战。

参 考 文 献:

- [1] Terminello L J. Challenges in Plutonium and Actinide Materials Science. www.mrs.org/publications/bulletin, 2001.
- [2] Wick O J. Plutonium Handbook—A Guide to the Technology. Gordon and Breach; Science Publishers, 1967, 36—68.
- [3] Kusnezov D, Soudah J. Advanced Simulation and Computing PROGRAM PLAN FY05. A Publication of the Office of Advanced Simulation & Computing. NNSA Defense Programs, September 2004, 1—15.
- [4] Hecker S S, Martz J C. Aging of Plutonium and Its Alloy. Los Alamos Science, 2000, **26**: 238.
- [5] Haschke J M, Allen T H, Morales L A. Surface and Corrosion Chemistry. Los Alamos Science, 2000, **26**: 252.
- [6] Schwartz D, Zocco T. Improved Differential Scanning Calorimeters Enable Scientists to Make More-accurate Studies of Plutonium and Its Alloys. the Actinide Research Quarterly, 3rd quarter, 2001, 1.
- [7] 王同权. 高能质子辐射效应研究. 长沙: 国防科技大学博士论文, 2003.
- [8] 卡恩 R W, 哈森 P, 弗雷默 E J. 核材料, 材料科学与技术丛书. 北京: 科学出版社, 1999, 160—212.
- [9] Danneskiold J. Los Alamos Experiment Speeds up Aging of Nuclear Weapons with “Spiked” Plutonium. www.lanl.gov, 2003.

Overview of Plutonium Aging

WANG Tong-quan, YU Wan-ruì, FENG Yu-fang

*(School of Electro-optic Science and Technology, National University of
Defense Science and Technology, Changsha 410073, China)*

Abstract: Plutonium is the most important material for the nuclear weapon and nuclear reactor, but the metal is very complex in its physical behaviors and chemical properties. The microscopic and macroscopic research of this metal is a challenge to the modern science and technology. In this paper, we focus on the research of plutonium aging mechanism, and the three mechanisms induced the aging of plutonium were presented. Methods and means, especially the results for the research are also presented to give some references to the related study.

Key words: plutonium; aging mechanism; decay; surface corrosion; phase stability