

CNIC-01366

SUINST-0020

中国核科技报告

CHINA NUCLEAR SCIENCE AND TECHNOLOGY REPORT

CO-H₂ 系统抗钚表面腐蚀的热力学研究

THERMODYNAMIC STUDY OF PREVENTING
THE CORROSION OF PLUTONIUM SURFACE WITH
CO AND H₂ SYSTEM

(In Chinese)



中国核情报中心
原子能出版社

China Nuclear Information Centre
Atomic Energy Press

图书在版编目 (CIP) 数据

中国核科技报告. CNIC-01366. SUINST-0020. $\text{CO}_2\text{-H}_2$ 系统
抗钚表面腐蚀的热力学研究 / 李权等著. —北京: 原子能出版
社, 1999. 8

ISBN 7-5022-2036-4

I. 中… II. 李… III. 核技术-研究报告-中国 IV. TL-2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (1999) 第 45853 号

原子能出版社出版发行

责任编辑: 李曼莉

社址: 北京市海淀区阜成路 43 号 邮政编码: 100037

中国核科技报告编辑部排版

核科学技术情报研究所印刷

开本: $787 \times 1092 \text{ mm}$ 1/16 印张 1/2 字数 12 千字

1999 年 8 月北京第一版 1999 年 8 月北京第一次印刷

印数: 1—200

定价: 5.00 元



李权：讲师。1991年5月毕业于上海工业大学化学系，并获工学硕士学位。现工作单位：四川师范大学化学系。

LI Quan: Lecturer. Graduated from Applied Chemistry and Engineering Department of Shanghai Industrial University with Master's degree in Applied Chemistry in 1991.

CNIC-01366
SUINST-0020

CO-H₂ 系统抗钚表面腐蚀的热力学研究

李 权 高 涛 王红艳 蒋 刚 朱正和

(四川大学原子分子工程所, 成都)

孙 颖 汪小琳 傅依备

(西南核物理与化学研究所, 成都)

摘 要

根据对 CO 和 H₂ 与 Pu, PuO, Pu₂O₃, PuO₂ 反应自由能变的计算, 提出 CO-H₂ 系统能使钚表面趋于比较致密和稳定的 Pu₂O₃ 晶体表面形成“钝化膜”, 以阻止 CO 和 H₂ 气体进一步向内扩散而保护金属钚。

Thermodynamic Study of Preventing the Corrosion of Plutonium Surface with CO and H₂ System (In Chinese)

LI Quan GAO Tao WANG Hongyan JIANG Gang ZHU Zhenghe
(Institute of Applied Atomic and Molecular Physics,
Sichuan University, Chengdu)

SUN Ying WANG Xiaolin FU Yibei
(Southwestern Institute of Nuclear Physics and Chemistry, Chengdu)

ABSTRACT

The calculated results of the temperature dependence of standard Gibbs free energy change ΔG^0 of the reactions of CO and H₂ with Pu, PuO, Pu₂O₃, PuO₂, respectively, show that the CO-H₂ system enables a passive surface film to be formed on the compact and stable crystal surface of Pu₂O₃ to prevent the metallic plutonium from further crossion by the inward diffusive CO and H₂ gas. It is presumably like the protecting aluminum surface with its oxidized layer.

前 言

金属钚的化学性质非常活泼, 极易与 O_2 , H_2 , H_2O , CO 和 CO_2 等物质发生反应, 由于其 5f 电子的局域性较低 (比较铀)^[1], 因此表现出诸多不同于金属铀的性质。这给材料的防护带来了极大的困难。

对于 Pu-O 体系 O. J. Wick^[2] 和 F. L. Oetting^[3] 总结了 PuO , Pu_2O_3 , PuO_2 等化合物的结构和热力学数据, 但至今仍无迹象表明该体系存在中间化合物 (Pu_nO_{2n-2} , $n = 7, 9, 10, 12$) 和高剂量化合物 (PuO_{2+x})^[4]。钚在 O_2 气氛下腐蚀的动力学研究表明: 初期表面反应生成 Pu_2O_3 , 其后会被氧化为 PuO_2 , 这表明在 O_2 气氛下 PuO_2 最稳定, 这符合锕系元素氧化和还原的一般规律^[5,6]。钚与氢气 H_2 的反应产物主要有 PuH_2 和 PuH_3 , 它们的热力学数据也有报道^[7]。对于 Pu 表面与 CO 和 CO_2 的反应, 最近 T. Almeida, et. al.^[8] 用 UPS 和 XPS 研究表明: 表面反应产物主要有 Pu_2O_3 和 Pu 的碳酸盐化合物 (PuC_xC_y)。早期的研究误认为这种 PuC_xC_y 是 PuO , 而后来的实验研究证实了它是 Pu 的碳酸盐化合物 (PuC_xC_y), 在一定的条件下它会分解为 PuO_2 和一层非束缚态的 C 膜, 这种结构的复合物能够阻止进一步的氧化反应, 即对金属有防护作用^[9]。对于铀表面反应产物的热力学研究表明 UO_2 在 CO 和 H_2 气氛下是一种稳定的产物, 实验结果也表明通过获得单纯稳定致密的 UO_2 表面能够有效地提高金属铀的表面抗腐蚀性能^[10,11]。作者使用 F. L. Oetting 总结的 Pu 化合物的热力学数据, 计算在 CO 和 H_2 气氛下 Pu 化合物参与的 18 个典型反应的热力学数据, 据此分析对应化合物的热力学稳定性, 并提出钚材料防护的可能方法。

1 热力学平衡性质的计算与结果

利用物质的标准摩尔生成热 $\Delta_f H_m^\circ$, 物质的标准摩尔熵 S_m° 可计算得到反应在一定温度一定压力下进行的标准反应热 ΔH° 、标准熵变 ΔS° 和标准自由能变 ΔG° , 公式为:

$$\Delta H^\circ = \sum \nu_i \Delta_f H_{m,i}^\circ \quad (1)$$

$$\Delta S^\circ = \sum \nu_i S_{m,i}^\circ \quad (2)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (3)$$

式中 ν_i 为参与反应各物质在计量方程式中的计量系数, 生成物取正, 反应物取负。且与温度 T 的关系为:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \int_{298}^T \Delta c_p dT \quad (4)$$

$$\Delta S^\circ = \Delta S_{298}^\circ + \int_{298}^T \frac{\Delta c_p}{T} dT \quad (5)$$

式中 Δc_p 是反应的定压摩尔热容改变值, 并表示为 $\Delta c_p = \sum \nu_i c_{p,i}$ 。因各物质的定压摩尔热容 c_p 是温度 T 的函数, 即 $c_p = a + b \times 10^{-3} T$, 所以 Δc_p 可表示为:

$$\Delta c_p = \Delta a + \Delta b \times 10^{-3} T \quad \Delta a = \sum \nu_i a_i \quad \Delta b = \sum \nu_i b_i \quad (6)$$

代式 (6) 入式 (4) 和式 (5) 得:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_{298}^\circ + \Delta a T + \frac{1}{2} \Delta b \times 10^{-3} T^2 - \Delta a \times 298 - \frac{1}{2} \Delta b \times 10^{-3} \times 298^2 \quad (7)$$

$$\Delta S^{\circ} = \Delta S_{298}^{\circ} + \Delta a \ln T + \Delta b \times 10^{-3} T - \Delta a \ln 298 - \Delta b \times 10^{-3} \times 298 \quad (8)$$

将式(7)和式(8)代入式(3)可得不同温度下反应的标准自由能变。

判断反应在一定温度一定压力下进行时热力学可能性只能用 $\Delta G \leq 0$ 判据, ΔG 越负, 反应进行的可能性越大。 ΔG 的计算公式为:

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln Q = -RT \ln K^{\circ} + RT \ln Q \quad (9)$$

式中 K° 为该温度下反应的热力学平衡常数, K° 值越大, ΔG° 越负, 反应进行的程度越大。 Q 为该条件下参与反应各物质的活度商。

利用上述热力学原理可研究所述系统的平衡性质与反应进行的热力学可能性, 所需热力学数据见表1

表1 有关热力学数据

	$\frac{\Delta_f H_{m,298}^{\circ}}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}}$	$\frac{S_{m,298}^{\circ}}{\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}}$	a	b
Pu(s)	0.0	13.0	5.21	3.6
PuC ₂ (s)	-1.0	20.5	12.9254	5.6173
PuO(s)	-135.00	16.90	11.8101	3.094
PuO(g)	-21.74	60.44	8.9	0
Pu ₂ O ₃ (s)	-430.00	36.70	32.0044	9.092
PuO ₂ (s)	-252.87	19.70	16.4975	4.5849
PuH ₂ (s)	-33.3	14.30	7.9068	5.611
CO(g)	-26.41	47.30	6.6	1.2
CO ₂ (g)	-94.03	51.06	7.7	5.3
H ₂ (g)	0.0	31.21	6.62	0.81
H ₂ O(g)	-57.85	45.15	7.26	2.30
H ₂ O(l)	-68.32	16.72	6.2	0.4
C(石墨)	0.0	1.3609	4.10	1.02

注: 1 cal = 4.1868 J

根据表1数据利用式(1), (2), (3)计算出所述系统18个化学反应在298 K时的标准自由能变 ΔG° 见表2。利用式(6), (7), (8)计算出系统中典型反应的 ΔG° 与温度 T 的关系式, 从而可以讨论温度对各典型反应进行的可能性和程度的影响, 结果见表3。

表2 CO, H₂, Pu 系统中反应在298 K时的 ΔG° 值

序 号	化 学 反 应 方 程 式	$\Delta G_{298}^{\circ} / \text{kcal}$
1	$\text{PuO}_2(\text{s}) + \text{Pu}(\text{s}) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(\text{s})$	-42.160
2	$3\text{Pu}(\text{s}) + 2\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{Pu}_3\text{C}_2(\text{s}) + 2\text{PuO}(\text{s})$	-194.548
3	$7\text{Pu}(\text{s}) + 6\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 3\text{Pu}_2\text{C}_2(\text{s}) + 2\text{Pu}_2\text{O}_3(\text{s})$	-533.05
4	$4\text{Pu}(\text{s}) + 4\text{CO}(\text{g}) \longrightarrow 2\text{Pu}_2\text{C}_2(\text{s}) + 2\text{PuO}_2(\text{s})$	-355.970
5	$2\text{PuO}(\text{s}) + \text{CO}(\text{g}) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{C}(\text{石墨})$	-120.764

续表 2

序 号	化 学 反 应 方 程 式	$\Delta G_{298}^\circ / \text{kcal}$
6	$2\text{PuO}(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{C}(\text{石墨})$	-78.605
7	$\text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow 2\text{PuO}(s) + \text{C}(\text{石墨})$	-36.445
8	$2\text{PuO}_2(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{CO}_2(g)$	7.804
9	$\text{PuO}_2(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow \text{PuO}(s) + \text{CO}_2(g)$	49.964
10	$\text{PuO}_2(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow \text{PuO}(g) + \text{CO}_2(g)$	150.249
11	$\text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow 2\text{PuO}(s) + \text{CO}_2(g)$	92.124
12	$\text{Pu}(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{PuH}_2(s)$	-31.025
13	$2\text{PuO}_2(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$	14.540
14	$\text{PuO}_2(s) + 3\text{H}_2(g) \longrightarrow \text{PuH}_2(s) + 2\text{H}_2\text{O}(g)$	106.471
15	$\text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{PuH}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$	342.563
16	$\text{PuO}_2(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow \text{PuO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$	54.702
17	$\text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{PuO}(s) + \text{H}_2\text{O}(l)$	96.862
18	$\text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{PuO}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$	98.86

表 3 $\text{CO}, \text{H}_2, \text{Pu}$ 系统中典型反应的 ΔG° 与 T 的关系

序号	反应方程式	ΔG° 与 T 的关系 / cal	$\frac{\Delta G_{298}^\circ}{T_{298}} (\text{kcal})$	$\frac{\Delta G_{1000}^\circ}{T_{1000}} (\text{kcal})$	$\frac{\Delta G_{1500}^\circ}{T_{1500}} (\text{kcal})$
1	$\text{PuO}_2(s) + \text{PuO}(s) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(s)$	$\Delta G^\circ = -43294.391 + 25.079T$ $- 0.7065 \times 10^{-3}T^2 - 3.69687\ln T$	-42.160	-43.038	-44.458
2	$3\text{Pu}(s) + 2\text{CO}(g) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(s) + 2\text{PuO}(s)$	$\Delta G^\circ = -220417.3 + 130.557T$ $+ 0.6973 \times 10^{-3}T^2 - 7.71567\ln T$	-194.548	-164.072	-142.467
3	$7\text{Pu}(s) + 6\text{CO}(g) \longrightarrow 3\text{Pu}_2\text{O}_3(s) + 2\text{PuO}(s)$	$\Delta G^\circ = -712618.11 + 419.598T$ $- 1.3179 \times 10^{-3}T^2 - 26.7157\ln T$	-633.05	-542.054	-478.879
4	$4\text{Pu}(s) + 4\text{CO}(g) \longrightarrow 2\text{Pu}_2\text{O}_3(s) + 2\text{PuO}(s)$	$\Delta G^\circ = -405612.006 + 232.884T$ $- 0.6022 \times 10^{-3}T^2 - 11.60587\ln T$	-355.971	-256.11	-253.50
5	$2\text{PuO}(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{C}(s)$	$\Delta G^\circ = -135464.443 + 83.258T$ $- 1.362 \times 10^{-3}T^2 - 5.88427\ln T$	-120.764	-104.834	-94.215
6	$\text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow 2\text{PuO}(s) + \text{C}(s)$	$\Delta G^\circ = -48875.66 + 33.1T$ $+ 0.511 \times 10^{-3}T^2 + 1.50947\ln T$	-36.445	-18.795	-5.298
7	$2\text{PuO}_2(s) + \text{CO}(g) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{CO}_2(g)$	$\Delta G^\circ = 7908.805 + 0.871T$ $- 20111 \times 10^{-3}T^2 - 0.10947\ln T$	7.804	7.031	6.031
8	$\text{Pu}_2\text{O}_3(s) + \text{H}_2(g) \longrightarrow 2\text{PuO}(s) + \text{H}_2\text{O}(g)$	$\Delta G^\circ = 104520.556 - 63.325T$ $+ 0.707 \times 10^{-3}T^2 + 7.74427\ln T$	98.86	96.052	95.395

2 CO 与 H₂ 系统抗钚表面腐蚀的原因分析

根据热力学原理, ΔG 越负, 反应进行的可能性越大, ΔG° 越负, K° 越大, 反应完成的程度越大。例如反应 $\text{PuO}_2(\text{s}) + \text{PuO}(\text{s}) \longrightarrow \text{Pu}_2\text{O}_3(\text{s})$, 由公式 (9) 知:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln Q = \Delta G^\circ + RT \ln 1 = -42.160 \ll 0$$

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K^\circ, K^\circ = 8.739 \times 10^{30}$$

说明该反应是一个热力学趋势较大的反应, 反应的完成程度也较大。

实际上, 若一个反应的标准自由能变 $\Delta G^\circ \ll 0$, 例如 $\Delta G^\circ < -50 \text{ kcal}$, 也可说该反应进行的热力学趋势很大, 且完成的程度也很大, 反之, 若 $\Delta G^\circ \gg 0$ 如 $\Delta G^\circ > 50 \text{ kcal}$ 则反应是不可能发生的。

由上述原理分析表 2 中的计算结果可得:

- 1) 方程式 (2) ~ (7) 利用的是 CO 的氧化性, 反应的 ΔG° 很负, 进行的趋势很大。
- 2) 方程式 (8) ~ (11) 利用的是 CO 的还原性, 除 (8) 以外, 各反应的 ΔG° 很正, 是热力学不可能发生的反应。
- 3) 方程式 (12) 利用 H₂ 的氧化性, 反应可能进行, 但进行的趋势远不如 CO 对 Pu 的氧化反应。
- 4) 方程式 (13) ~ (18) 利用 H₂ 的还原性, 各反应的 ΔG° 很正, 均是热力学不可能发生的反应。

由以上分析知: CO 与 H₂ 系统抗钚表面腐蚀是利用 CO 的氧化性使金属钚生成致密的氧化物覆盖在金属表面形成“钝化膜”。

对表 3 的结果作进一步分析得到:

- 1) 反应式 (1), (5), (8) 均说明在 CO 与 H₂ 系统中 Pu₂O₃ 能稳定存在, 且稳定性不受温度的影响。
- 2) 反应式 (2) ~ (4) 说明 CO 不能使 Pu 稳定存在, 而且 CO 氧化 Pu 的反应趋势与完成程度: Pu₂O₃ > PuO₂ > PuO, 由表 2 中的反应式 (5) ~ (11) 和反应式 (13) ~ (18) 可知, 在 CO 与 H₂ 系统中, Pu₂O₃ 和 PuO₂ 均可稳定存在, 但因存在 PuO, 反应式 (1) 进行的趋势很大, 所以, 作者认为 Pu₂O₃ 是形成“钝化膜”的主要氧化物。温度升高该结论不变。
- 3) 反应式 (6) 的 $\Delta G^\circ < 0$, 但进行的趋势远不如反应式 (1) ~ (5)。反应式 (7) 的 $\Delta G^\circ > 0$, 但值较小, 实际上在 CO 与 H₂ 的系统中, 用公式 (9) 算得的 $\Delta G < 0$, 反应也能进行, 且温度升高, 进行的可能性增大。

综上所述, 作者认为金属钚在 CO-H₂ 系统中生成相对稳定的 Pu₂O₃ 氧化物, 系统抗钚表面腐蚀的主要原因是表面致密而稳定的 Pu₂O₃ 晶体(可能类似于 Al₂O₃ 晶体结构)覆盖在金属表面形成“钝化膜”, 阻止 CO 和 H₂ 向内扩散而达到保护金属钚的目的, 与文献 [8] 的研究结果一致。

参考文献

- 1 Meot-Reymond S, Fournier J M. J. Alloys Compd., 1996, 232: 119
- 2 Wick O J. Plutonium Handbook, A Guide to the Technology, 212 科技图书馆“钚手册”编译组, 1972

- 3 Oetting F L. Chem. Rev. , 1967 67: 261
- 4 Colmenares C A. ProGr. Solid State Chem. , 1975 9: 139
- 5 克利夫兰, J M. 钪化学, 北京: 科学出版社, 1974
- 6 唐任寰, 刘元芳. 铜系元素及铜系后元素, 无机化学丛书, 北京: 科学出版社, 1990 (10)
- 7 Oetting F L, Hodges A E ■, Haschke J M, Flotow H E J. Chem. Theorodyn. , 16 (1984) 139
- 8 Almeida T, Cox L E, Ward J W, and Nagele J R. Surf. Sci. 287/288 (1993) 141
- 9 Larson D T, Haschke J M. Inorg. Chem. , 1981 20, 1945
- 10 王红艳, 朱正和, 傅依备, 汪小琳, 谢仁寿. 中国核科技报告, CNIC-01202, SUDNST-0015, 北京: 原子能出版社, 1997
- 11 汪小琳. 博士学位论文, 绵阳: 中国工程物理研究院, 1997

CHINA NUCLEAR SCIENCE & TECHNOLOGY REPORT

This report is subject to copyright. All rights are reserved. Submission of a report for publication implies the transfer of the exclusive publication right from the author(s) to the publisher. No part of this publication, except abstract, may be reproduced, stored in data banks or transmitted in any form or by any means, electronic, mechanical, photocopying, recording or otherwise, without the prior written permission of the publisher, China Nuclear Information Centre, and/or Atomic Energy Press. Violations fall under the prosecution act of the Copyright Law of China. The China Nuclear Information Centre and Atomic Energy Press do not accept any responsibility for loss or damage arising from the use of information contained in any of its reports or in any communication about its test or investigations.

ISBN 7-5022-2036-4



9 787502 220365 >

此为试读, 需要完整PDF请访问: www.ertongbook.com