

高等学校试用教材

核反应堆材料腐蚀及其防护

陈鹤鸣 马春来 白新德 编著
许维钧 谢惠佑 主审

原子能出版社

高等学校试用教材

核反应堆材料腐蚀及其防护

陈鹤鸣 马春来 白新德 编著
许维钧 谢惠佑 主审

原子能出版社

内 容 简 介

本书介绍核反应堆材料腐蚀及其防护的基本理论和试验方法。内容包括：金属的化学腐蚀、电化学腐蚀及其防护的基础理论；铝、锆、不锈钢等和核燃料在核反应堆中的腐蚀及其防护；近代技术在腐蚀研究中的应用和有关堆材料腐蚀试验的一些专门技术。

本书为高等学校核材料专业的试用教材，也可供有关专业的学生、教师以及工程技术和研究人员参考。

高等学校试用教材

核反应堆材料腐蚀及其防护

陈鹤鸣 马春来 白新德 编著

许维钧 谢惠佑 主审

原子能出版社出版

(北京 2108 信箱)

重庆印制一厂印刷

(重庆市枇杷山后街)

新华书店北京发行所发行 · 新华书店经售

☆

开本 787×1092 $\frac{1}{16}$ · 印张 24 字数 581 千字

1984年11月第一版 · 1984年11月第一次印刷

印数 1—1,300 · 统一书号：15175·537

定价：2.50元

前 言

本书是根据核材料专业教材会议审定的大纲编写的。

本书注重基本概念、基本理论、基本运算、基本实验技能以及理论和实际的结合，以加强对学生的基本能力的培养。在内容的安排和资料的选择上，力求体系完整，由浅入深，循序渐进，便于学习。本书以水冷反应堆常用金属材料为主，适当顾及其它类型堆所用金属材料和非金属材料，以及近代核技术在腐蚀研究中的应用。

全书共十四章。第一章概述材料的腐蚀与防护在国民经济中的作用及其在核反应堆工程中的地位；第二章讨论化学腐蚀；第三、四、五章主要介绍电化学腐蚀的基本理论；第六章论述堆内辐照对材料腐蚀性能的影响；第七章简要介绍金属材料腐蚀的防护方法，其中包括离子注入技术的应用；第八章概述核反应堆材料的主要特性；第九、十、十一、十三章分别论述核燃料、锆及锆合金、不锈钢、镍基合金与碳钢、铝及铝合金在水冷堆中的腐蚀问题；第十二章在一般性地介绍堆用材料在液态金属中的腐蚀的基础上，着重分析钠冷堆中的腐蚀问题；第十四章着重介绍腐蚀试验研究方法，其中包括电子光学、离子束分析、计算机处理等近代技术在腐蚀研究中的应用和有关堆材料腐蚀试验的某些专门技术等。

本书是核材料专业的专用教材，除作为高等学校核材料及反应堆工程专业的教材外，也可供其它专业的学生和教师以及从事核工程工作的工程技术人员参考。

阅读本书需具备普通物理、普通化学、物理化学和材料科学等方面的基础知识。

本书由清华大学陈鹤鸣主编，马春来作了全书的统稿工作。参加编写的有陈鹤鸣（第一至七章）、马春来（第八、九、十、十二章）、白新德（第十一、十三、十四章）、张济忠（第十四章的第14节）。

中国科学院原子能研究所许维钧、谢惠佑负责本书的主审工作。参加审校的有：许维钧（第一、二、六、八、九章），谢惠佑（第七、十三、十四章），张雪娇（第三、四、五、十一、十四章），马树春（第十章），张道德（第十二、十四章）、李中平（第十二章）。上述诸同志还对全书的结构、取材和编排提出宝贵的建议，并为本书提供了一些资料和数据。

清华大学周昕教授对第一至五章的初稿，提出了许多修改意见；张济忠、蒋季生参加了书稿的部分抄写和制图工作。

对上述同志以及在本书编写出版过程中给予热情帮助和支持的所有同志，我们谨致深切的谢意！

由于我们水平有限，工程实践和教学经验不足，加之编写时间匆促，书中缺点和错误一定不少，恳切希望批评指正。

编者 1982.7

目 录

第一章 结论	1
1. 金属腐蚀及防护在国民经济中的地位	1
2. 核反应堆材料腐蚀研究的意义	1
3. 核反应堆材料及其腐蚀的分类	2
主要参考文献	5
第二章 化学腐蚀	6
1. 金属氧化的热力学可能性	6
2. 金属表面膜的概念	11
3. 生成保护性氧化物膜的必要条件	12
4. 金属氧化物膜的成长规律	15
5. 金属氧化物膜的形成过程	19
6. 离子晶体缺陷	20
7. 金属氧化的瓦格纳(C. Wagner)理论	24
8. 金属氧化的莫特(N. F. Mott)理论	31
9. 内外因素对金属在气体中的腐蚀速率的影响	34
主要参考文献	40
第三章 金属的电极电位及电化学腐蚀机理	41
1. 关于电解质溶液的基本知识	41
2. 金属腐蚀的电化学机理	43
3. 电极电位	44
4. 平衡电极电位	46
5. 平衡电极电位的计算和电动序	46
6. 非平衡电极电位	50
7. 电位-pH图	51
8. 腐蚀电池	59
9. 电化学腐蚀时的次生过程	61
10. 腐蚀表面电化学的不均一性	62
主要参考文献	65
第四章 电化学腐蚀过程动力学	66
1. 极化现象	66
2. 极化曲线	67
3. 产生极化作用的原因	70
4. 去极化作用	72
5. 氢去极化腐蚀	74
6. 氧去极化腐蚀	79
7. 氢去极化对氧去极化的影响	82
8. 腐蚀极化图解法的应用	83
9. 多电极腐蚀系统的图解分析	85
10. 金属的钝化	88

主要参考文献	96
第五章 影响电化学腐蚀的内外因素	97
1. 金属的热力学稳定性及其它特性	97
2. 金属组织对腐蚀性能的影响	99
3. 金属表面状态的影响	102
4. 热处理的影响	102
5. 力学因素的影响	103
6. 溶液pH值的影响	108
7. 缓蚀剂(腐蚀抑制剂)的影响	109
8. 盐类溶液浓度的影响	111
9. 腐蚀介质的温度、流速和压力的影响	112
10. 杂散电流的影响	113
11. 设备结构的影响	113
主要参考文献	116
第六章 辐照对材料及其腐蚀性能的影响	117
1. 中子辐照对固体物质的作用	117
2. 水及水溶液的辐照分解	122
3. 辐照对电化学腐蚀行为的影响	126
4. 辐照对反应堆材料腐蚀性能的影响	130
主要参考文献	133
第七章 金属的防护方法	135
1. 正确选用金属材料和制定合理的加工工艺	135
2. 选择合理的结构设计	136
3. 腐蚀介质处理	136
4. 电化学保护法	137
5. 防护覆盖层的分类	142
6. 金属制件表面处理的方法和效用	142
7. 金属覆盖层	145
8. 非金属覆盖层	149
9. 化学法或电化学法生成的覆盖层	153
10. 暂时性覆盖层	155
11. 离子注入法	155
主要参考文献	159
第八章 核反应堆材料概论	160
1. 核反应堆用的主要材料	160
2. 镁及其合金	163
3. 石墨	164
4. 铍和氧化铍	165
5. 控制材料	167
6. 难熔金属	169
主要参考文献	172
第九章 核燃料腐蚀	173

1. 核燃料和核燃料元件	173
2. 铀及其化合物	175
3. 钚及其化合物	183
4. 钍	185
主要参考文献	187
第十章 锆及锆合金在水冷堆中的腐蚀	188
1. 锆的性质和锆合金的应用	188
2. 锆及其合金的氧化	191
3. 在水和水蒸汽中的腐蚀	205
4. 锆合金的腐蚀吸氢	213
5. 锆合金包壳的应力腐蚀破裂(PCI/SCC)	228
6. 锆合金的发展	232
主要参考文献	236
第十一章 不锈钢、镍基合金及碳钢在水冷堆中的腐蚀	237
1. 不锈钢的应力腐蚀破裂	237
2. 在氯化物溶液中不锈钢的应力腐蚀破裂(氯脆)	242
3. 不锈钢在高温水中的应力腐蚀破裂的影响因素	253
4. 不锈钢在碱溶液中的应力腐蚀破裂	257
5. 防止不锈钢应力腐蚀破裂的主要途径	259
6. 不锈钢晶间腐蚀机理及其影响因素	264
7. 镍基合金的晶间腐蚀与应力腐蚀破裂的影响因素	270
8. 碳钢在高温水中的腐蚀	273
主要参考文献	277
第十二章 液态金属中的腐蚀	278
1. 液态金属在核反应堆技术中的应用	278
2. 液态金属中的均匀腐蚀	286
3. 不锈钢组元的选择性浸出	295
4. 沉积与质量转移	300
主要参考文献	308
第十三章 铝及其合金在水冷堆中的腐蚀	309
1. 核反应堆用铝合金	309
2. 铝的热力学特性——“电位-pH 平衡图”	312
3. 铝及其合金在水冷堆中的腐蚀及其防护	315
4. 铝及铝合金的表面保护处理	326
主要参考文献	329
第十四章 金属腐蚀试验研究方法	330
1. 试验方法的分类及其结果评定	330
2. 近代表面测量方法及其在腐蚀研究中的应用	335
3. 腐蚀试验样品	343
4. 浸泡试验	344
5. 高压釜和动水腐蚀回路	344
6. 液态金属钠腐蚀回路	346

7. 电化学测量体系及其在金属腐蚀与防护中的应用	348
8. 极化曲线测定	356
9. 应力腐蚀试验	358
10. 不锈钢晶间腐蚀试验	363
11. 金属高温氧化试验	363
12. 堆内辐照腐蚀试验	368
13. 金属腐蚀速率的电子计算机解析方法	369
主要参考文献	376

第一章 绪 论

1. 金属腐蚀及防护在国民经济中的地位

腐蚀反应是普遍存在的。除了金以外，所有金属和合金对氧和水在热力学上都是不稳定的。因此，工业生产的金属和合金有很大一部分又会由原来的元素状态转变为化合物状态（如氧化物等）。

据统计，世界上每年因腐蚀而报废的钢铁约为全年钢铁总产量的 1/3。其中约占总产量 1/10 的钢铁因腐蚀而损失、无法回收。

在工业发达的美国，1975 年全年因材料腐蚀而造成的经济损失高达 700 亿美元，约占美国当年国民生产总值的 4.2%。

金属腐蚀造成的损失和危害是如此巨大，以致有时被称作“腐蚀灾难”。因此，世界各国对金属腐蚀和防护的研究均十分重视。

2. 核反应堆材料腐蚀研究的意义

核反应堆材料的腐蚀是指堆用材料（主要为金属及合金）和堆内介质如氢、二氧化碳、水、钠等相接触，发生化学、电化学变化或物理溶解而产生的破坏作用。

在核反应堆中，堆用材料，特别是堆芯材料（如元件包壳）的工作环境是很恶劣的，它们必须在强辐照场内，在高温、高压（压水堆）、高热流的流动介质中具有良好的使用性能。因此，不但要考虑它们的允许腐蚀量，而且还必须考虑腐蚀产物的特性（腐蚀产物活化会引起放射性的转移和积聚）。至于因材料腐蚀破损而可能引起的反应堆重大事故，更必须全力予以防止。因此，对核反应堆材料的腐蚀研究是和核反应堆事业的发展紧密相关的。

目前在水冷动力堆中广泛应用的锆合金包壳，就是腐蚀研究的一项重要成果。五十年代初，建造水堆时遇到了锆材的腐蚀问题。为此，美国专门成立了一个锆合金腐蚀委员会，集中力量来进行全面研究。后来，在采用 Zr-2、Zr-4 合金作元件包壳的基础上又重点解决了其腐蚀氢脆问题，促进了水堆的迅速发展。目前正在进行的锆合金包壳的应力腐蚀研究（SCC/PCI）（参见第十章），必将进一步提高水堆（核电站）的经济性。

反之，如果材料及其腐蚀等问题解决得不好，好的设计方案也实现不了。例如，熔盐反应堆在理论上具有一系列优点（参见第八章），美国早在 1947 年就开始进行研究，随后还建造了试验堆。但由于裂变产物铀对主要结构材料的腐蚀引起裂缝等问题难以解决，用了近 30 年时间，花费了大量人力、物力于 1976 年被迫停止了研究。

同样，反应堆的安全运行和当代新型核反应堆型（如聚变堆）的发展，也离不开相应的材料腐蚀和防护的研究。

3. 核反应堆材料及其腐蚀的分类

3.1 核反应堆材料分类

核反应堆是很复杂的装置。堆型很多。就是在同一堆中,涉及的堆用材料有很多种类,它们的腐蚀环境有很大差别。因此,反应堆材料的腐蚀与防护研究所包含的内容十分广泛。

图 1-1 为压水堆系统的组成示意图。由图可见,堆用材料大体上可分为堆本体材料和回路设备材料两大部分,它们主要包括:

3.1.1 堆本体材料

(1) 燃料组件材料(包括燃料芯体材料,燃料元件包壳材料,燃料组件结构材料等);

(2) 慢化剂材料;

(3) 冷却剂材料;

(4) 反射层材料;

(5) 控制棒材料(包括中子吸收体材料,控制棒包壳材料,控制棒组件结构材料);

(6) 屏蔽材料;

(7) 堆本体压力壳材料;

(8) 堆内构件材料。

3.1.2 回路设备材料

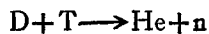
(1) 一回路冷却系统用材:管道及泵等用材;

(2) 二、三回路冷却系统用材:管道、泵及阀门等用材;

(3) 蒸汽发生器用材。除上述主要材料外,其他还有保温材料、非金属保护涂料、密封填充材料等等。

从材料腐蚀的条件看,似乎堆内材料所处的工作环境与普通工业(如电厂)的相类似。然而,事实上对反应堆材料的要求要严格得多,因为堆内材料要遭受强辐照。所以在核反应堆内,材料的腐蚀问题要复杂得多。

在某些情况下,材料的辐照腐蚀问题甚至可以成为重大的技术关键。例如,在受控核聚变反应堆的研究中,材料的辐照腐蚀就是关键问题之一。由于聚变反应堆是很有希望的一个重要能源,它的研究工作受到当今世界许多国家的重视。聚变反应堆是利用氢的同位素氘和氚发生核聚变反应生成氦时放出巨大能量的装置。聚变反应式为



和水堆的燃料元件相比,在聚变堆内,处于更高通量的高能中子和高能离子(如氦离子)辐照场中工作的材料,会产生更为特殊的辐照腐蚀现象。例如在中子等轰击下,结构材料的组分可脱离材料表面进入等离子体中(即辐照溅射作用),这不仅造成材料的不断损耗,而且溅射杂质对等离子体的污染会使堆不能点火。带电粒子的照射也能使材料表面起泡并逐层剥落。

由此可见,核反应堆材料腐蚀不仅要用到一般材料腐蚀学的许多基础理论,而且必然涉

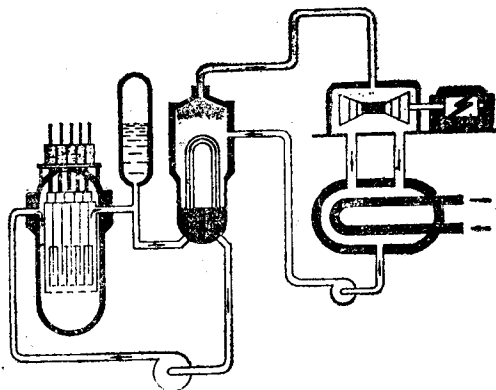


图 1-1 压水堆系统的组成示意图

及核反应堆内环境中的腐蚀的特殊现象和规律。

随着煤、石油等燃料储量的日益枯竭,核能必将在未来几十年内对于满足人类能源的需求起重大作用。据国际原子能机构估计,到1985年,世界上核能发电量将达到总发电量的16%左右;到90年代中期,核能发电量将占总发电量的30%左右。随着核能的迅速发展和它在船舶、潜艇、飞机、人造卫星及炼钢等多方面的日渐广泛的应用,对反应堆运行的安全可靠要求就更高了。因此,反应堆材料腐蚀及其防护的研究日益受到广泛的重视。各种先进的近代科学技术推动着腐蚀科学的进一步提高,也必将使它在实践中发挥更大的作用。

3.2 核反应堆材料腐蚀的分类

通常有以下几种分类法。

第一种是按照反应堆堆型分类,有水冷堆腐蚀(包括重水堆、轻水堆)、液态金属冷却堆腐蚀、熔盐堆腐蚀、有机冷却堆腐蚀、气冷堆(包括二氧化碳、氦气等气冷堆)腐蚀、液态燃料堆腐蚀及聚变堆腐蚀等。

这种分类法可以使我们大致按照生产系统和工作环境去了解一些腐蚀的规律。

第二种是按照腐蚀的形式分类,可将核反应堆材料腐蚀分成全面性腐蚀和局部性腐蚀两大类。

全面性腐蚀:腐蚀分布在金属的表面上。它可以是均匀的,也可以是不均匀的,如图1-2中的1、2、3所示。

局部性腐蚀:腐蚀主要集中在金属表面一定的区域,而其它部分几乎未腐蚀。图1-2中4—9为局部性腐蚀的几种形式。局部性腐蚀包括下列几种类型:

斑状腐蚀 腐蚀分布在相当广泛的表面积上,但深度不大。

溃疡腐蚀也叫脓疮腐蚀,指在有限的面积上集中了比较深和比较大的损坏部分,如金属铀在水蒸气中的腐蚀。

点腐蚀(即针孔腐蚀) 腐蚀集中在个别小点上,这种腐蚀常向纵深发展,有时甚至使金属发生穿孔现象。

晶界腐蚀 腐蚀沿晶粒边界作选择性破坏。在有拉应力的情况下,这种腐蚀更加危险。如铝合金及不锈钢就容易产生晶界腐蚀。

穿晶腐蚀 它是在遭受局部腐蚀时垂直最大拉应力线而产生腐蚀破坏的典型,其特点是腐蚀裂痕可以穿过晶粒。例如热交换器应力腐蚀破坏。

表面下腐蚀 腐蚀仍由表面开始,但主要向表面下蔓延。这种腐蚀常会引起金属的肿胀或裂缝,初期不易被发现。如对质量不好的金属板料用酸溶液除锈时,有时在表面上会鼓起许多瘤状物,这就是由于表面下腐蚀而引起的。

选择性腐蚀又可细分为组分的选择性腐蚀和组织的选择性腐蚀两种。由于腐蚀金属固溶

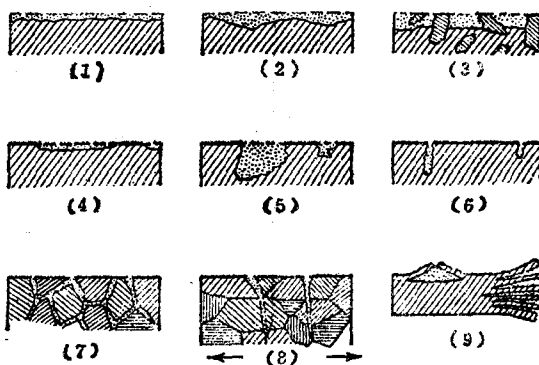


图1-2 腐蚀破坏的类型

- | | |
|------------|------------|
| (1) 均匀腐蚀; | (2) 不均匀腐蚀; |
| (3) 选择性腐蚀; | (4) 斑状腐蚀; |
| (5) 溃疡腐蚀; | (6) 点腐蚀; |
| (7) 晶界腐蚀; | (8) 穿晶腐蚀; |
| (9) 表面下腐蚀 | |

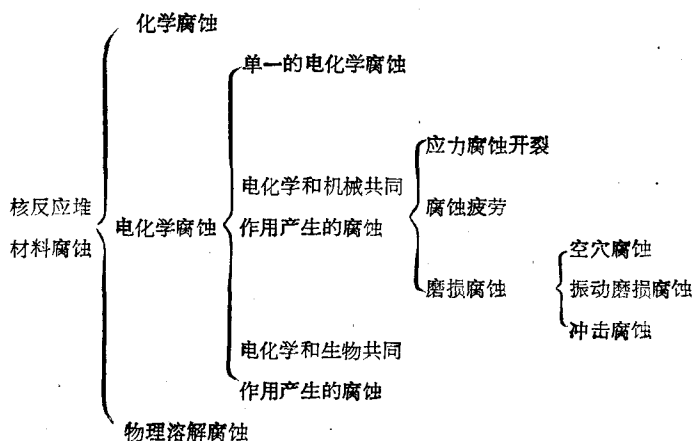
体的组分之一优先地转入溶液，从而使金属表面逐渐地富集了另一组分，这就称为组分的选择性腐蚀。例如不锈钢在液态金属钠中的腐蚀（参见第十二章）。如果发生的是多相合金中任何一相的优先溶解，那就称之为组织的选择性腐蚀。铸铁在某些情况下腐蚀造成铁素体的溶解以及碳化物和石墨在表面的积累就是这种腐蚀形式的例子。

一般说来，局部性腐蚀比全面性腐蚀更危险，虽然在局部性腐蚀情况下金属的腐蚀量比全面性腐蚀情况下的小得多。

上述这种分类的方法能帮助我们认识各种腐蚀的现象，但并不涉及腐蚀的本质。

第三种是按照腐蚀反应机理分类，将核反应堆材料腐蚀分为化学腐蚀、电化学腐蚀和物理溶解腐蚀三大类。详细的区分见表 1-1。

表 1-1 核反应堆材料腐蚀按反应机理分类



3.2.1 化学腐蚀：金属和周围介质直接进行化学反应而引起的损坏。例如，核反应堆材料在某些高温气冷堆中发生高温氧化反应；在有机冷却堆中材料在有机冷却剂中的腐蚀。

3.2.2 电化学腐蚀：金属和周围介质发生电化学反应而产生的腐蚀。在反应过程中有隔离的阴极区和阳极区，电子通过金属由阳极区流向阴极区。金属在电解液中的腐蚀，例如核反应堆材料在高温水中的腐蚀，就属于这一类。电化学腐蚀可包括微电池腐蚀和宏观电池腐蚀两种。

电化学腐蚀又可分为单一的电化学腐蚀、电化学和机械共同作用产生的腐蚀及电化学和生物共同作用产生的腐蚀。

3.2.2.1 单一的电化学腐蚀：金属在电解液中的腐蚀只是单纯电化学作用的结果。

3.2.2.2 电化学和机械共同作用产生的腐蚀：当电化学腐蚀（主要是微电池腐蚀）和机械作用同时进行，二者可以相互促进，加速金属的破坏。这种腐蚀包括：

（1）**应力腐蚀开裂。**应力作用的方向是一定的。应力的来源通常是金属经过不正确的热处理或冷加工过程产生的残留应力（内应力），有时也可能是外加负荷（外应力），或者二者同时存在。产生应力腐蚀的作用力必须是拉应力。开裂是应力和电化学腐蚀同时作用的结果。裂缝和拉应力方向垂直，有时穿过晶粒。应力腐蚀开裂的例子很多，例如铝合金、不锈钢以及镁合金产生的应力腐蚀开裂。

（2）**腐蚀疲劳。**应力沿着两个相反的方向交替作用；应力来源于外部的各种机械作

用。在腐蚀介质和交变应力的共同作用下，金属的疲劳极限大大降低，因而会过早地破裂。例如泵轴的腐蚀。

(3) 磨损腐蚀。同时存在电化学腐蚀和机械磨损，二者相互加速。磨损腐蚀有下列几种类型：

① 冲击腐蚀。这种磨损腐蚀的磨损作用是液体湍流的冲击所造成的。通常管弯头和管径突然减小的部位受液体的湍流冲击作用，破坏部位常呈现深洼。例如，热交换器管束进口端的腐蚀。

② 空穴腐蚀。这种磨损腐蚀的磨损作用是由于在高速流动的液体中产生了所谓空穴。这种空穴内只有微量水气或低压的空气（负压区），因而与周围高压区形成很大的压力差。由于压力和流动条件经常变化，空穴会反复地产生和消失。当它们消失时，在靠近空穴的金属表面就产生类似“水锤”的作用，使金属表面的保护膜遭受破坏，从而使腐蚀深度不断加大。例如高速运转的泵叶轮的腐蚀。

③ 振动磨损腐蚀。这种腐蚀作用是由两个紧挨着的表面发生振动相互磨损而引起的。磨损破坏了保护膜而使腐蚀加速。此种腐蚀常常发生在相互铆接或螺丝连接的部件上。例如插入式列管冷却器隔板和管子接触处的腐蚀。

3.2.2.3 电化和生物作用共同产生的腐蚀：一般说来，生物对核反应堆材料的直接破坏是比较少见的，但它能为电化学腐蚀创造必要的条件，从而促进金属的腐蚀。例如，在潮湿气体中的核反应堆的工艺管上生成菌丝，产生斑点状腐蚀坑。

3.2.3 物理溶解腐蚀：金属与周围介质发生物理溶解反应而产生的腐蚀。例如，金属在液态金属中的溶解及质量迁移等（详见第十二章）。

主要参考文献

- [1] U. R. 艾万思著，华保定译，金属的腐蚀与氧化，机械工业出版社，1976。
- [2] 叶康民，金属腐蚀与防护概论，人民教育出版社，1980。
- [3] H. 托马晓夫著，华保定等译，金属腐蚀及其保护的理论与实践，中国工业出版社，1964。
- [4] 沃伦依·贝里著，丛一译，核工程中的腐蚀，原子能出版社，1977。
- [5] NBS-511/I "Economic effects of Metallic corrosion in the united states" A Reports to NBS by Battelle columbus Laboratories. Issued May 1978.

第二章 化学腐蚀

在某些情况下，反应堆材料受到的腐蚀破坏主要是化学腐蚀的结果。例如：高温气冷堆中的二氧化碳，氦等气体冷却剂对反应堆材料的腐蚀作用；有机冷却堆中有机冷却剂对反应堆材料的腐蚀作用等。

为深入了解化学腐蚀问题，我们必须学习和掌握金属材料的化学腐蚀机理，研究并掌握控制化学腐蚀速率的措施和方法，以便提高金属的使用期限并扩大其应用范围。

金属的化学腐蚀的特点是：在腐蚀过程中，金属内部没有电流流动（这是区别于电化学反应的重要特点），它只包括氧化和还原两个过程。

金属在干燥气体中的氧化，尤其是在高温气体中的氧化是化学腐蚀中较为重要的一类。本章着重讨论金属的氧化问题，即讨论在热力学上金属氧化的可能性、氧化动力学、氧化机理、氧化条件、影响氧化的因素及其防护措施等等。

1. 金属氧化的热力学可能性

1.1 金属氧化热力学可能性的判据

实践表明，除黄金外，没有任何一种纯金属（包括铂在内），也没有任何一种合金，在室温下具有抗氧化的稳定性。尽管在低温下氧化反应速率通常很慢，但几乎所有的金属都有发生氧化的倾向。

以金属（Me）与氧的反应为例，金属的氧化反应可用下式表示



由于实际氧化过程大多数是在恒温恒压条件下进行的，因而上述反应能否自发进行可根据下列范特霍夫（Vant Hoff）等温方程式予以判断

$$\begin{aligned} \Delta G_T &= -RT \ln K + RT \ln Q \\ &= -RT \ln \frac{a_{\text{MeO}_2}}{a_{\text{Me}} \cdot P_{\text{O}_2}} + RT \ln \frac{a'_{\text{MeO}_2}}{a'_{\text{Me}} \cdot P'_{\text{O}_2}} \end{aligned} \quad (2.2)$$

式中 ΔG_T 为吉氏（Gibbs）自由能的变化值（卡），

R 为气体常数，等于 1.987（卡/开），

T 为绝对温度（开），

K 为热力学平衡常数，

Q 为非标准状态下的熵值，

a_{MeO_2} 为氧化物的平衡活度，

a_{Me} 为金属的平衡活度，

P_{O_2} 为给定温度下 MeO_2 的分解压（标准大气压），

a'_{MeO_2} 为氧化物的初始活度，

a'_{Me} 为金属的初始活度，

P'_{O_2} 为气相中氧的分压 (标准大气压)。

由于 MeO_2 和 Me 是固态纯物质, 活度均为 1, 所以式 (2.2) 可写为

$$\begin{aligned}\Delta G_T &= -RT \ln \frac{1}{P_{O_2}} + RT \ln \frac{1}{P'_{O_2}} \\ &= 4.575T \lg P_{O_2} - 4.575T \lg P'_{O_2}\end{aligned}\quad (2.3)$$

由式 (2.3) 可看出:

若 $P'_{O_2} > P_{O_2}$, 则 $\Delta G_T < 0$, 反应向生成 MeO_2 方向进行;

若 $P'_{O_2} < P_{O_2}$, 则 $\Delta G_T > 0$, 反应向 MeO_2 分解方向进行;

若 $P'_{O_2} = P_{O_2}$, 则 $\Delta G_T = 0$, 金属氧化的化学反应达到平衡。

由此可见, 只要能求出给定温度下金属氧化物的分解压, 或求出平衡常数 K , 就可判断式 (2.1) 表示的反应进行的方向。对于式 (2.1) 反应而言, $K = 1/P_{O_2}$, 由热力学可知, 式 (2.1) 反应的 K 与 ΔG_T° 的关系为

$$\begin{aligned}\Delta G_T^\circ &= -RT \ln K \\ &= -RT \ln 1/P_{O_2} \\ &= 4.575T \lg P_{O_2}\end{aligned}\quad (2.4)$$

式中 ΔG_T° 为标准吉氏自由能的变化值 (卡) (即当 P'_{O_2} 等于 1 个标准大气压时的 ΔG_T)。

由式 (2.4) 求出温度 T 时标准吉氏自由能变化值后, 即可得到该温度下金属氧化物的分解压, 进而再与气相氧分压比较即可判断出式 (2.1) 反应的方向。

例如: 已知 SiO_2 在温度为 773 开、1273 开和 1773 开时标准吉氏自由能的变化为

$$\Delta G_{773\text{开}}^\circ = -175000 \text{ 卡} = -731500 \text{ 焦耳}^*$$

$$\Delta G_{1273\text{开}}^\circ = -153000 \text{ 卡} = -639540 \text{ 焦耳}$$

$$\Delta G_{1773\text{开}}^\circ = -131000 \text{ 卡} = -547580 \text{ 焦耳}$$

求在上述各温度下 SiO_2 的分解压, 并分析 SiO_2 的稳定性。

解: 硅的氧化反应为



$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln \frac{a_{SiO_2}}{a_{Si} \cdot P_{O_2}}$$

在标准状态下 SiO_2 和硅都是纯物质, $a_{SiO_2} = 1$, $a_{Si} = 1$, 故上式可变为

$$\Delta G_T^\circ = RT \ln P_{O_2} = 4.575T \lg P_{O_2}$$

即

$$\lg P_{O_2} = \frac{\Delta G_T^\circ}{4.575T}$$

当 $T = 773$ 开时

$$\lg P_{O_2} = \frac{-175000}{4.575 \times 773} = -49.48$$

$$\begin{aligned}P_{O_2} &= 3.31 \times 10^{-50} \text{ 标准大气压} \\ &= 3.35 \times 10^{-46} \text{ 帕}^{**}\end{aligned}$$

当 $T = 1273$ 开时

* 国际单位制 (SI) 中, 热量单位是焦耳 (J)。这里列出了两种单位。

** 国际单位制中, 压强单位是帕斯卡, 简称帕 (Pa) $1 \text{ 帕} \approx 9.87 \times 10^{-6} \text{ 标准大气压}$ 。

$$\lg P_{O_2} = \frac{-153000}{4.575 \times 1273} = -26.28$$

$$P_{O_2} = 5.25 \times 10^{-27} \text{ 标准大气压} = 5.32 \times 10^{-22} \text{ 帕}$$

当 $T=1773$ 开时:

$$\lg P_{O_2} = \frac{-131000}{4.575 \times 1773} = -16.15$$

$$P_{O_2} = 7.08 \times 10^{-17} \text{ 标准大气压} = 7.17 \times 10^{-12} \text{ 帕}$$

以上数据表明,在上述诸温度下, SiO_2 是十分稳定的。它不但在常压下不会分解,而且在任何目前能达到的真空度下也不会分解。

1.2 爱琳赫姆-雷恰逊图线及其应用

在实际应用中,上述计算如采用图线法则更为方便。这里我们介绍爱琳赫姆-雷恰逊(Ellingham-Richardson)图线。因为这种图线实际上就是 ΔG^0 和 T 的关系曲线,我们简称它为 ΔG^0-T 图(参阅图2-1)。

从 ΔG^0-T 图上,可直接读出任意给定温度下金属氧化反应的 ΔG^0 值,从而可以判断金属氧化物在标准状态下的稳定性,也可预示某种金属还原另一种金属氧化物的可能性。

1.2.1 对 ΔG^0-T 图的几点说明

(1) 图的纵坐标为 ΔG^0 , 单位是千焦耳; 图的横坐标为温度, 采用摄氏温标。

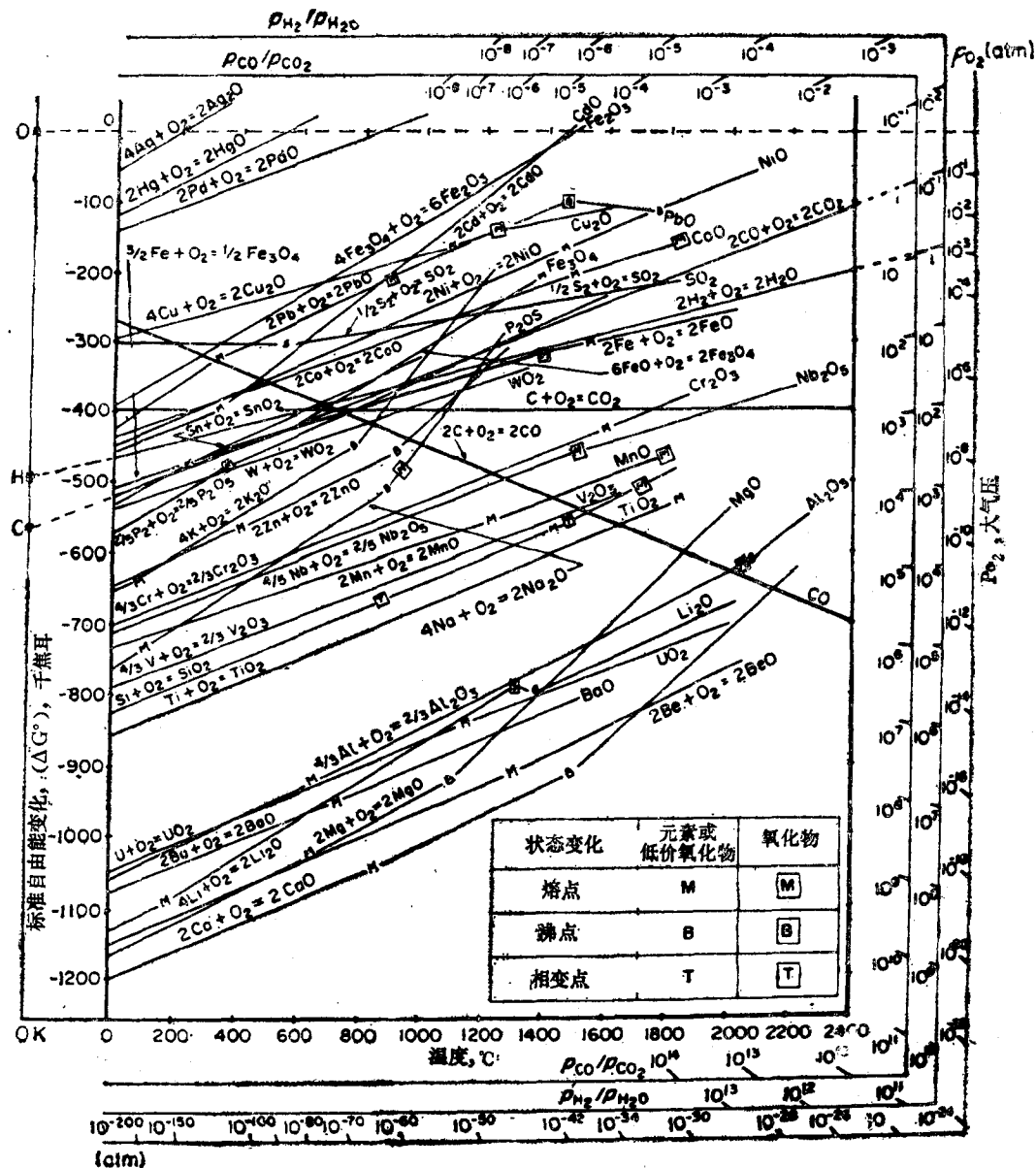
(2) 为了便于互相比, 图中规定各种物质的 ΔG^0 都是对 1 摩尔氧气而言。涉及的凝聚相都为纯物质, 它们各自独立存在, 不与他物互溶。

(3) 各直线涉及的相变有熔化、沸腾、升华和晶型转变。在相变温度处, 特别是沸点处, 直线发生明显的转折, 这是因为体系在相变时熵变发生了变化。比较 $\Delta G^0 = -RT \ln K = A + BT$ (A, B 均为常数) 和 $\Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$ 两式可以看出, A 相当于各温度下 ΔH^0 的平均值, B 则相当于 ΔS^0 的平均值。所以, 直线斜率改变, 就是 ΔS^0 发生了变化。这里, ΔH^0 为标准状态下的焓变, ΔS^0 为标准状态下的熵变。

(4) 直线的斜率为 $\left(\frac{\partial \Delta G^0}{\partial T}\right)_p = -\Delta S^0$ 。对反应 $Me + O_2 \rightleftharpoons MeO_2$ 而言 (式中 Me 表示任一单质), $\Delta S^0 = S_{MeO_2}^0 - S_{Me}^0 - S_{O_2}^0$ 。氧是气体, 其熵值比凝聚相 (金属或金属氧化物) 大得多, 故 ΔS^0 一般总是负值, 从而直线的斜率多为正值, 即向上倾斜。从斜率的趋向可以看出, 温度越高, 则 $-\Delta G^0$ 的值越小, 亦即氧化物的稳定性越小。

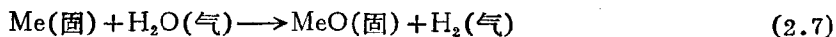
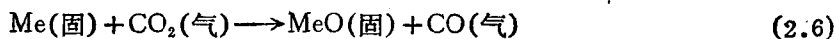
(5) 图中有两条直线比较特殊。 CO_2 的直线几乎与横坐标平行, 这表明 CO_2 的稳定性几乎不依赖于温度; CO 的直线斜率为负值, 这表明 CO 的稳定性和其它氧化物相反, 是随温度升高而增大的。正因为这样, CO 的直线总与其它氧化物的图线相交。在交点处, 其它氧化物的 ΔG^0 与 CO 的 ΔG^0 相等, 即稳定性一样。高于交点相应的温度时, CO 较稳定, 其它金属氧化物则可被碳还原。所以交点所对应的温度可当作其它氧化物能被碳还原的起始温度。由于 CO 具有这种性质, 因此在冶金上采用碳作还原剂。

(6) 在 ΔG^0-T 图的周围画有几条直线。左边所画直线上标注的 O 点、 H 点和 C 点, 分别为采用图线法求平衡状态下的 P_{O_2} 、 P_{H_2}/P_{H_2O} 和 P_{CO}/P_{CO_2} 时相应的原点。在图的最下面和最右边各画的一条直线上, 标有 P_{O_2} (对数坐标), 可从此坐标上直接读出任意给定温

图2-1 各种氧化物的 ΔG^0-T 图

度下氧的平衡分压（或氧化物的分压）。此外，在图的上边、右边和下边还分别画有二条直线，最里面的一条直线为 P_{CO}/P_{CO_2} 的辅助坐标，中间的一条为 P_{H_2}/P_{H_2O} 的辅助坐标。从这两个辅助坐标上可直接读出任意给定温度下某些反应的平衡气相（如 CO/CO_2 , H_2/H_2O ）组分。

如同金属在氧中那样，金属在 CO_2 或水蒸气中，也能生成该金属的氧化物：



式中 CO 或 H_2 是金属氧化腐蚀的产物，即 CO 或 H_2 的生成表明金属被氧化了。根据 $P_{CO}/$