

Сравнительное поведение церия и плутония в различных средах

Приводятся теоретические и экспериментальные данные по сравнительному поведению церия и плутония (в т. ч. и электрохимическому) в различных средах. Выявлена возможность получения защитных покрытий на церии.

Т. В. Казаковская, Ю. С. Белова

Общеизвестно, что плутоний (Pu) и церий (Ce) – очень необычные металлы с особыми свойствами, поэтому они интересуют многих исследователей. Ранее проводились многочисленные исследования фазовой стабильности и фазовых превращений этих металлов, их электронной структуры и динамических свойств [1–3], целый ряд работ посвящен химии плутония (актинид) [1, 4] и церия (лантанид) [3], однако электрохимическое поведение этих металлов мало исследовано. Авторам представлялось интересным сравнить особенности поведения плутония и церия в различных средах, а также оценить возможность применения на этих металлах каких-либо защитных покрытий, уменьшающих взаимодействие с окружающей средой.

Особенности поведения плутония и церия

Внешний вид металлического плутония и церия идентичен – типичные металлы с блестящей серебристой поверхностью (рис. 1, см. также цветную вкладку), которая быстро тускнеет из-за образования окислов. Однако эти металлы сильно различаются по плотности. Плотность Ce ($6,77 \text{ г/см}^3$) почти в три раза меньше, чем плотность Pu ($19,82 \text{ г/см}^3$).

Наиболее характерными особенностями для этих металлов являются высокая химическая активность и стабильная степень окисления $3+$ в растворах. Плутоний проявляет самое сложное физико-химическое поведение среди всех элементов. Чистый элемент существует в семи различных кристаллических фазах, является химически активным и образует соединения, комплексы или сплавы практически со всеми элементами.

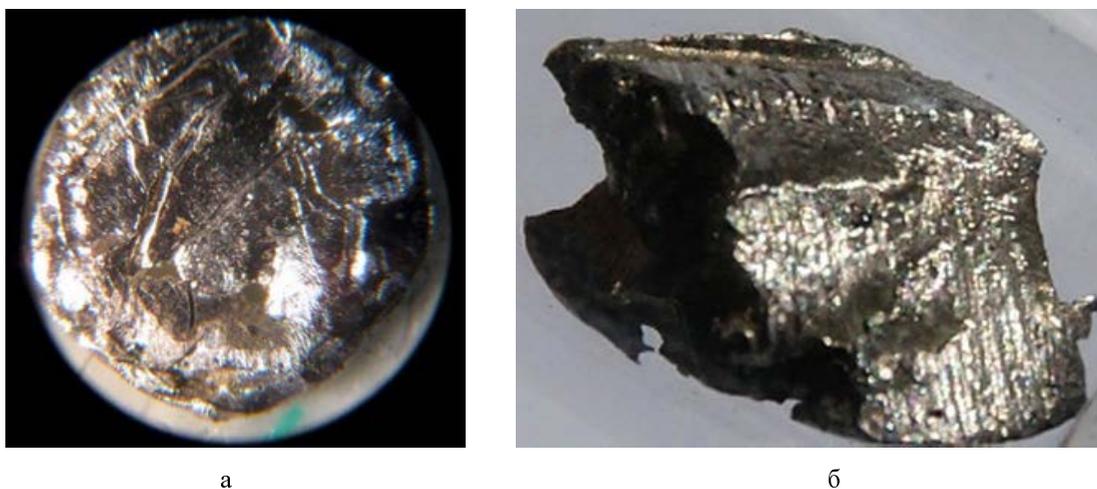


Рис. 1. Внешний вид плутония (а) и церия (б)

Церий – редкоземельный металл, обладающий уникальными свойствами, важным отличием церия от остальных лантанидов является устойчивость его высшего окисла. В этом смысле он похож на плутоний (актинид). В некоторых случаях церий используется как имитатор радиоактивных веществ.

Поведение на воздухе

Понимание сущности процессов окисления и коррозии металлического плутония при комнатной температуре очень важно для безопасного и эффективного использования и хранения этого химически активного металла.

Как известно, очень часто используют не чистый плутоний, а плутоний-галлиевый сплав. При любых температурах во влажном воздухе скорость окисления $R_{\text{ок Pu-Ga}}$ плутоний-галлиевого сплава намного меньше скорости окисления чистого плутония $R_{\text{ок чист Pu}}$: Ga не включается в кристаллическую решетку PuO_2 , располагаясь в точках октаэдра структуры флюорита.

Во влажном аргоне скорость окисления $R_{\text{ок}}$ выше, чем во влажном воздухе. Скорость окисления δ -фазы плутоний-галлиевого сплава может сильно изменяться под действием множества параметров, включая содержание галлия и состав окислительной атмосферы (O_2 , $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$, H_2O).

Обычно окисление металлического плутония представляют следующим образом: сначала образуется полупрозрачный оксид плутония (Pu_2O_3), а затем на этот слой нарастает слой кристаллического диоксида плутония (PuO_2) до толщины в 3–5 микрон, при которой пленка начинает трескаться.

При повышенных температурах плутоний генерирует автотермическую реакцию, спонтанно воспламеняясь на воздухе, когда температура достигает 500°C (рис. 2, а).



а



б

Рис. 2. Самовоспламенение плутония (а) и церия (б) на воздухе

При температурах выше 150 °С в атмосфере, обедненной по кислороду, полуторный оксид плутония становится основной фазой.

Ce (даже компактный металл) начинает окисляться при комнатной температуре. Когда температура повышается до 300 °С, окисление на воздухе протекает настолько быстро, что может воспламениться вся масса металла (рис. 2, б), при этом выделяется значительное количество тепла, достаточное для расплавления образующейся окиси церия.

Когда Ce реагирует с O₂, на первой стадии окисления образуется окись Ce₂O₃, которая легко окисляется до двуокиси CeO₂. Продуктами коррозии церия являются гидратированные карбонаты.

Возможность нанесения защитных покрытий

В некоторых случаях для сохранения целостности образцов из Ce возникает необходимость использования защитного покрытия. Авторами были проведены испытания на устойчивость образцов, изготовленных из церия, с различными покрытиями: лаковыми двух видов (ФЛ-18 и ФЛ-582), а также гальваническим медным покрытием (рис. 3, см. также цветную вкладку).

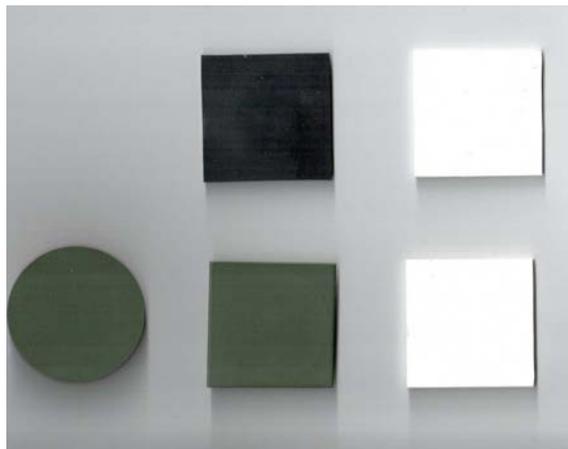


Рис. 3. Образцы из церия с нанесенным лакокрасочным покрытием

В ходе работ были разработаны режимы нанесения различных покрытий на церий, а затем проведены коррозионные испытания в воздушной среде при относительной влажности 75 %. Эксперименты продемонстрировали, что при наличии защитного покрытия устойчивость образцов церия в воздушной атмосфере при 75% относительной влажности возрастает в 4–12 раз. Что касается плутония, на данный момент попытки нанести лаковое или гальваническое покрытие на металлический плутоний не увенчались успехом.

Коррозионные испытания (комнатная температура, 75 % относительная влажность) продемонстрировали, что защитные покрытия (гальванические, лакокрасочные) увеличивают устойчивость покрытий в 4–12 раз.

Также была произведена успешная попытка сварки образцов из церия. На рис. 4 представлена микроструктура сварного соединения цериевых пластин, полученная лазерной сваркой

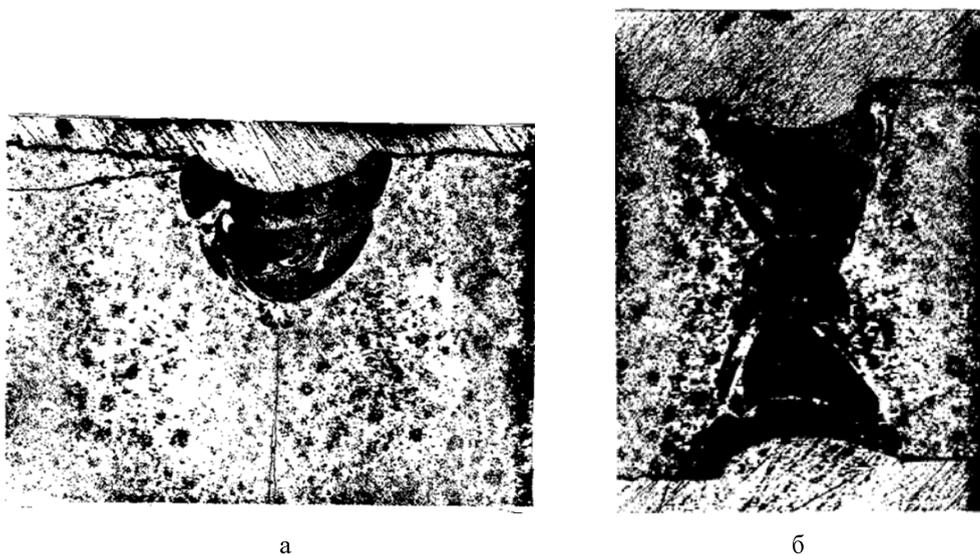


Рис. 4. Микроструктура сварного соединения цериевых пластин методом лазерной сварки:
а – с одной стороны, б – с двух сторон

Поведение в водных растворах

Очень важна оценка взаимодействия исследуемых металлов с водными растворами, в т. ч. с морской водой и электролитами на ее основе. Вследствие электроположительной природы атом плутония в водном растворе легко теряет от трех до семи внешних электронов. Химическое поведение плутония в растворе зависит от его окислительного состояния. Плутоний в четвертой степени окисления сильно гидролизует с образованием зелей или твердых коллоидов. Это коллоиды со временем стареют и растворимость уменьшается.

Плутоний может существовать в пяти валентностях. Растворы плутония различной валентности отличаются по цвету (рис. 5) (см. также цветную вкладку).



Рис. 5. Цвет различных водных растворов плутония

Церий в водных растворах также легко гидролизуется с образованием, по-видимому, гидроксида церия. Как и у плутония, преобладающей степенью окисления церия в водных растворах является 4.

Электрохимическое поведение церия и плутония

Электрохимическое поведение исследуемых металлов изучали методом построения поляризационных кривых. В литературе практически нет данных по получению поляризационных кривых в водных растворах для Pu и Ce. Вот почему представлялось интересным сравнить электрохимическое поведение этих металлов в различных растворах.

С этой целью была предпринята попытка получить поляризационные кривые церия в пресной воде и имитаторе морской воды – 3,5 % растворе хлорида натрия. Поляризационные кривые для плутония в идентичных условиях были получены ранее. На рис. 6 представлены поляризационные кривые плутония в 3,5 % растворе хлорида натрия, на рис. 7 – поляризационные кривые двух видов церия (с оксидной пленкой и без нее), полученные в растворе того же состава.

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ПОВЕДЕНИЕ ЦЕРИЯ И ПЛУТОНИЯ В РАЗЛИЧНЫХ СРЕДАХ

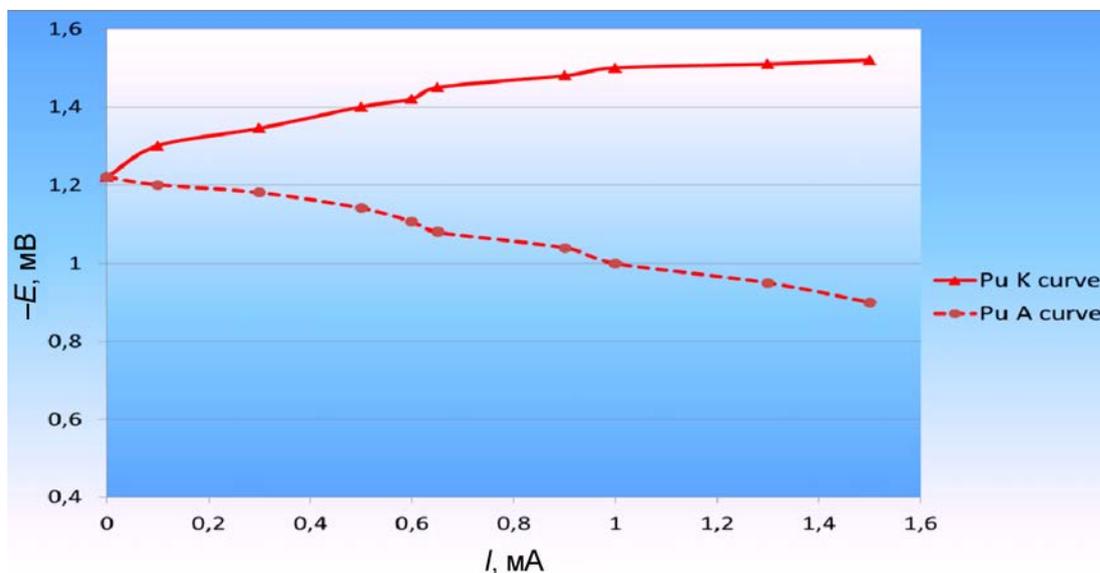


Рис. 6. Поляризационные кривые плутония в 3,5 % растворе хлорида натрия. Комнатная температура

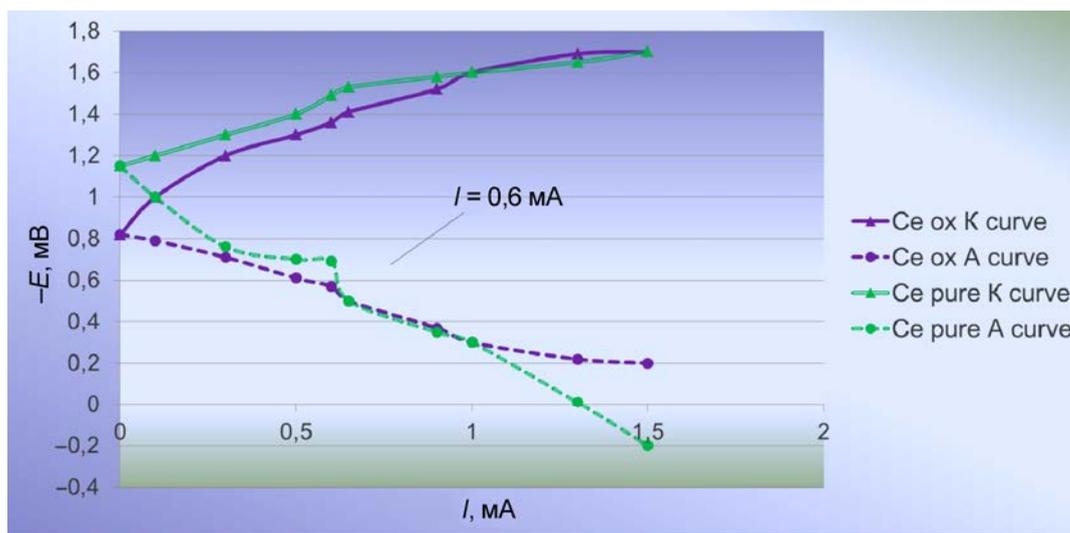


Рис. 7. Поляризационные кривые церия в 3,5 % растворе хлорида натрия. Комнатная температура

Исследования продемонстрировали, что поляризационные кривые церия и плутония в водных растворах аналогичны, что соответствует представлениям об их высокой электрохимической активности. Во всех исследуемых растворах для обоих металлов отсутствует область пассивирования. В имитаторе морской воды для образца церия с оксидной пленкой равновесный потенциал является менее отрицательным, чем для не окисленного образца, что вполне объяснимо. Потенциал чистого церия в имитаторе морской воды практически равен потенциалу плутония, что лишнее подтверждает обоснованность использования церия в качестве имитатора плутония.

Интересным явился и тот факт, что по полученным данным электрохимическая активность церия в имитаторе морской воды значительно меньше плутония, в то время как в пресной воде активность обоих металлов практически одинакова. Эти данные могут быть чрезвычайно полезны при расчетах возможной утечки радиоактивных веществ в окружающую среду при аварийном затоплении изделий с разгерметизацией узлов.

Заключение

Проведенные эксперименты подтвердили, что церий, как и плутоний, является металлом с высокой химической и электрохимической активностью.

Выявлена возможность получения на церии защитных покрытий, которые уменьшают скорость окисления на воздухе в 4–12 раз.

Результаты электрохимических исследований показали аналогичный ход поляризационных кривых для плутония и церия в имитаторе морской воды, однако необходимо проведение дальнейших экспериментов с целью выявления механизма взаимодействия исследуемых металлов с другими водными средами.

Список литературы

1. The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements (3rd edition). Vol. 1. Springer.
2. The Chemistry of Actinide and Transactinide Elements (3rd edition). Vol. 6. Springer.
3. «Cerium» Los Alamos National Laboratory, Chemistry Division. Retrieved. December 9, 2007.
4. Плутоний. Фундаментальные проблемы. Т. 2. Саров: РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2003.

Comparative Behavior of Cerium and Plutonium in Different Media

T. V. Kazakovskaya, U. S. Belova

Provides theoretical and experimental data on the comparative behavior of cerium and plutonium (including electrochemical behavior) in various media. The possibility of obtaining protective coatings on the series is revealed.