

铀熔体中 Fe 蒸气分压的测量及其活度计算

陈 波¹, 段玉洁¹, 杜战辉¹, 刘 奎¹, 张新建², 王震宏²

(1. 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016)

(2. 中国工程物理研究院, 四川 绵阳 621900)

摘 要: 采用载流气体携带法测量了 1500~1600 °C 范围 U-Fe 熔体上方 Fe 的蒸气分压, 计算获得 Fe 在 U 熔体中的活度、活度系数及标准溶解自由能。结果显示, 相对 Raoult 定律 Fe 为负偏差元素, 1500 和 1600 °C 无限稀的铀熔体中 Fe 的活度系数 γ 分别为 0.344 和 0.485, 其在铀熔体中的标准溶解自由能与温度关系符合 $\Delta G^0 = -448\ 682 + 125.47T$ 。

关键词: U-Fe 熔体; Fe 分压; 活度; 活度系数; 标准溶解自由能 ΔG^0

中图分类号: TG146.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2015)11-2793-05

真空冶金中, 熔体中元素挥发是提高金属纯度的重要手段。高蒸气压杂质元素的挥发可以大幅减少其在金属熔体中的含量, 但杂质组元的挥发有时也会导致基体金属组元的烧损, 提纯的效果及基体组元的烧损率主要取决于它们之间蒸气压及活度上的差异。一些学者对冶金挥发反应进行了理论和实验研究^[1-7], 其中, 熔体中组元的蒸气分压和其在熔体中的活度是理论计算和实际应用的关键参数。Speiser 等人^[8,9]给出了测量熔体蒸气压的常见方法, 如 Langmuir 方法^[10,11]、TG (Thermo-gravimetric Analysis) 方法^[12]、Knudsen 方法^[13-15]和载流气体法^[16,17]等。载流气体法所需装置相对简单, 可在较宽温度、较大蒸气压范围对熔体组元的蒸气分压进行测量。

Fe 是铀金属中一种十分有害的杂质元素, 由于其饱和蒸气压较铀高很多, 铀冶金希望通过挥发方式降低其含量, 但 Fe 在铀熔体中蒸气分压、挥发自由能、活度和活度系数等相关热力学数据极少报道。能否通过挥发反应予以去除? 去除的限度等尚不清楚? 本研究采用载流气体法测量铀熔体上方 Fe 的蒸气分压, 获得挥发反应自由能、活度和活度系数。这对丰富铀熔体热力学数据, 降低杂质元素 Fe 含量, 改善合金力学和腐蚀性能具有重要意义。

1 实 验

采用 CaO 坩埚真空感应熔炼高纯铀、高纯 Fe 原料, 合金液浇铸于石墨锭模内, 石墨锭模内壁喷涂 CaZrO₃, 合金锭加工成 $\Phi 38\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 试样用于蒸气

压测量实验。4 种成分的 U-Fe 铸棒中 Fe 含量 (质量分数, 下同) 分别为 4.74%、2.48%、1.85% 和 0.88%。

图 1 为自行研制设备的示意图, 通过细长进气管引入的载流气体流经熔体液面上方时, 被挥发的金属蒸气所饱和, 饱和后的气体流经出气管、冷凝管时, 其中的金属蒸气会沉积在内壁, 通过分析金属组元沉积质量和载流气体体积即可获得组元的分压。

具体实验过程如下: 将 $\Phi 38\text{ mm} \times 20\text{ mm}$ 的 U-Fe 试样放入表面喷涂 CaZrO₃ 的石墨坩埚, 抽真空至 10 Pa 后通入高纯 Ar 气, 重复抽真空通 Ar 气过程 3 次以去除炉体中残留空气和水蒸气等。随后快速加热试样至设定温度, 1100 °C 至设定温度所需时间少于 5 min, 到设定温度后保温 60 min 迅速冷却, 2 min 降温至

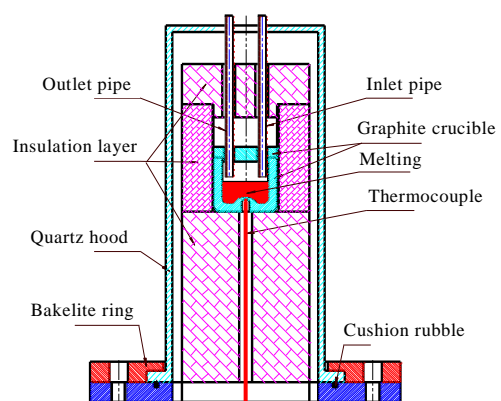


图 1 载流气体法测量蒸气压实验示意图

Fig.1 Schematic illustration for the measurement of vapour pressure by a carrier method

收稿日期: 2014-11-05

作者简介: 陈 波, 男, 1976 年生, 博士, 副研究员, 中国科学院金属研究所, 辽宁 沈阳 110016, 电话: 024-23971986, E-mail: bchen@imr.ac.cn

1000 °C 左右。采用 W-Re/5-26 热电偶测量坩埚底部温度。加热和冷却过程，载流气体(采用高纯 Ar)始终以设定流速流经熔体上方，进气管和出气管分别为内孔 2.0 和 2.5 mm 的 Al₂O₃ 管，出气管通过 C-3 高温粘结剂与冷凝管相连，如图 2 所示。

上述实验完成后，采用 10% 硝酸反复清洗出气管和冷凝管中沉积的金属，利用 ICP 光谱分析仪测量硝酸清洗溶液中金属浓度，通过溶液体积和金属浓度计算得到沉积金属质量，即熔体中金属挥发的质量。

利用下式计算 U-Fe 熔体中 Fe 组元蒸气分压 P_{Fe} 。

$$P_{Fe} = P^0 \cdot \frac{n_{Fe}}{n_{Fe} + n_U + n_{Ar}} \quad (1)$$

$$n_{Fe} = W_{Fe} / M_{Fe}; n_U = W_U / M_U \quad (2)$$

$$n_{Ar} = \frac{P^0 V_g}{RT} = \frac{P^0 (vt)}{RT} \quad (3)$$

式中， P_{Fe} 为熔体上方 Fe 分压(Pa)； P^0 为熔体上方总压力，由于出气管与大气相通，本实验为标准大气压； n_{Fe} 、 n_U 和 n_{Ar} 分别为 Fe、U 和 Ar 的摩尔质量(mol)； W_{Fe} 和 W_U 为 Fe 和 U 在冷凝管中沉积的质量(g)； M_{Fe}

和 M_U 为 Fe 和 U 原子量； V_g 为实验过程由进气管流入熔体上方载流气体体积，由于熔体处于石英罩的密封条件下，进气管流入的气体量与流经熔体上方的气体量、出气管流出的气体量相同，可以通过流入进气管的气体流速 v 和时间 t 计算；载流气体流入进气管前温度为室温 T ； R 为气体常数。

实验中最关键的部分是载流气体被金属蒸气所饱和，故合适的载流气体流速至关重要^[16-18]。如果载流气体流速过低，由于浓度差和温度差引起的气相扩散和热扩散造成熔体过多的挥发损失，导致实验结果较真实值偏高。如果气体流速较快，液面上方载流气体停留时间不足以使金属蒸气饱和，测量结果偏低。但会存在一个合适流速范围，在此范围，测量结果与载流气体流速无关。为了尽可能获得较宽的适宜流速范围，载流气体应与熔体尽可能密切接触，本研究中采用直径 45 mm、深约 15 mm 大而浅的熔池，利于载流气体与金属蒸气充分混合。此外，熔体上方气体流速慢，出入口气体流速快，即狭窄的出入口通道越长，直径越细，实验效果越好。通过前期研究，适合合金的载流气体流速范围在 20~100 mL/min，此时测量的蒸气分压与气体流速无关。

2 结果与分析

对 Fe 含量为 4.74%、2.48%、1.85% 和 0.88% 的 4 种 U-Fe 合金分别测量不同温度熔体液面上方 Fe 的蒸气分压。实验过程载流气体流速、实验温度、挥发时间等参数和硝酸清洗液体积和清洗后 Fe 浓度等实验结果列于表 1。

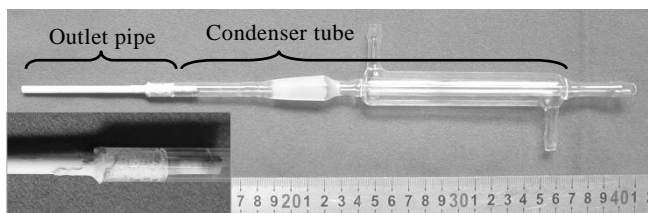


图 2 实验用出气管、冷凝管图片

Fig.2 Image for the connection between the condenser and alumina tube

表 1 U-Fe 合金中 Fe 蒸气分压的实验参数和实验结果
Table 1 Experimental parameters and vapor pressure of Fe over U-Fe alloys

Fe content, $\omega/\%$	Ar velocity/ mL min^{-1}	Room temperature/ $^{\circ}\text{C}$	N_{Ar}/mol	Melting temperature/ $^{\circ}\text{C}$	Volatilization time/min	HNO ₃ volume/ mL	Fe concentration/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	U concentration/ $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$	N_{Fe}/mol	P_{Fe}/Pa
4.74	50	22	0.1239	1550	60	20	0.86	0.17	3.08×10^{-7}	0.252
	60	23	0.1481	1600	60	20	2.18	0.25	7.81×10^{-7}	0.534
	55	23	0.1358	1575	60	20	1.6	0.06	5.73×10^{-7}	0.428
2.48	40	21.5	0.0993	1600	60	20	0.79	0.24	2.83×10^{-7}	0.289
	60	21.5	0.1489	1550	60	20	0.57	0.11	2.04×10^{-7}	0.139
	50	25	0.1226	1575	60	20	0.75	0.1	2.69×10^{-7}	0.222
	50	22	0.1239	1500	60	20	0.2	0.1	7.16×10^{-8}	0.059
1.85	35	21	0.0870	1600	60	10	0.79	0	1.41×10^{-7}	0.165
	25	21	0.0622	1550	60	10	0.25	0	4.48×10^{-8}	0.073
	40	25	0.0981	1575	60	10	0.59	0.1	1.06×10^{-7}	0.109
	40	25	0.0981	1500	60	10	0.18	0.1	3.22×10^{-8}	0.033
0.88	45	25	0.1104	1600	60	10	0.59	0.14	1.06×10^{-7}	0.097
	43	23	0.1062	1550	60	10	0.26	0.1	4.66×10^{-8}	0.044

将熔体上方 Fe 蒸气分压与温度数据绘制成图 3，线性拟合得到熔体上方 Fe 分压与温度的关系。

U-4.74% 熔体上 Fe 分压：
 $\ln(P_{Fe})=26.8651-51\ 404/T$ (4)

U-2.48% 熔体上 Fe 分压：
 $\ln(P_{Fe})=27.7569-54\ 213/T$ (5)

U-1.45% 熔体上 Fe 分压：
 $\ln(P_{Fe})=26.4188-52\ 900/T$ (6)

U-0.88% 熔体上 Fe 分压：
 $\ln(P_{Fe})=26.1359-53\ 327/T$ (7)

$Fe_{(g)}=[\%Fe]_U$ 反应是 Fe 挥发反应的逆反应，该反应的平衡常数 (K):

$$K = \frac{a_{Fe}}{P_{Fe} / P^0} \quad (8)$$

其中熔体中 Fe 活度 a_{Fe} 是基于亨利定律，以 1% (质量分数) 为标态； P_{Fe} 是熔体上 Fe 蒸气分压； P^0 为标准大气压。

将熔体中 Fe 的活度 $a_{Fe} = f_{Fe} \cdot [\%Fe]$ 代入平衡常数表达式中，得到

$$K = \frac{f_{Fe} \cdot [\%Fe] \cdot P^0}{P_{Fe}} \quad (9)$$

令 $K' = \frac{[\%Fe] \cdot P^0}{P_{Fe}}$ (10)

即有 $K = K' \cdot f_{Fe}$ (11)

当 $[\%Fe]$ 含量趋近 0 时，合金中 Fe 的活度系数 $f_{Fe}=1$ 。以 $[\%Fe]$ 为横坐标，以 $\frac{[\%Fe] \cdot P^0}{P_{Fe}}$ 为纵坐标做图，当 $[\%Fe]=0$ 时，直线在 Y 轴上截距即为平衡常数 K ，即：

$$K = \lim_{[\%Fe] \rightarrow 0} K' \quad (12)$$

图 4 给出了 1500~1600 °C 温度区间 $\frac{[\%Fe] \cdot P^0}{P_{Fe}}$ 和

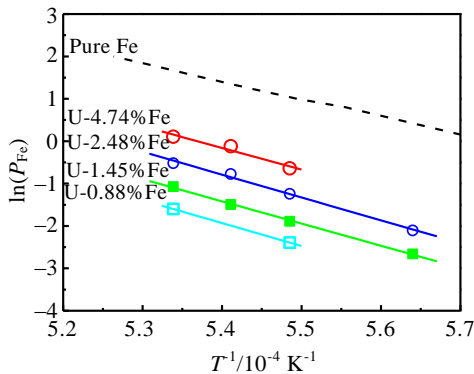


图 3 U-Fe 合金中 Fe 蒸气分压对数与温度倒数的关系
 Fig.3 Relationship between logarithm of Fe partial vapour pressure and reciprocal of temperature

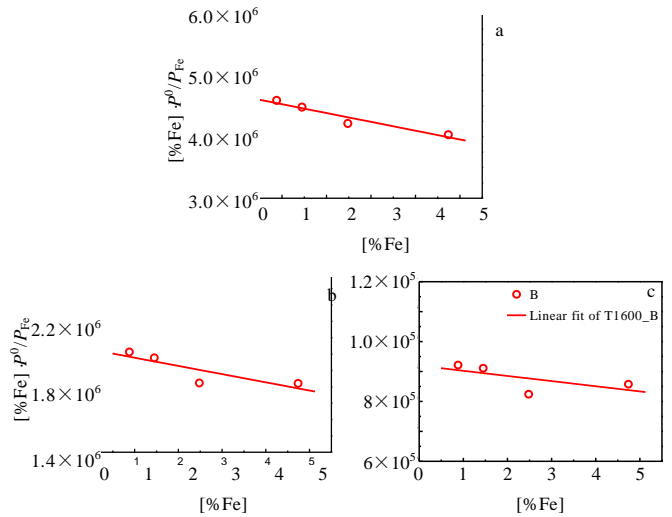


图 4 不同温度下 $\frac{[\%Fe] \cdot P^0}{P_{Fe}}$ 和 $[\%Fe]$ 的关系

Fig.4 Relationship between $\frac{[\%Fe] \cdot P^0}{P_{Fe}}$ and $[\%Fe]$ at different temperatures: (a) 1500 °C, (b) 1550 °C, and (c) 1600 °C

$[\%Fe]$ 关系曲线。

1500 °C 下，拟合后直线在 Y 轴上截距 $K=4.672 \times 10^6$ ，1550 °C 温度下 $K=2.028 \times 10^6$ ，1600 °C 温度下 $K=9.196 \times 10^5$ 。

通过平衡常数与反应标准自由能关系：

$$\Delta G^0 = -RT \ln K \quad (13)$$

计算获得 1500 °C 自由能 $\Delta G^0 = -226\ 376$ (J/mol)；1550 °C 自由能 $\Delta G^0 = -220\ 107$ (J/mol)；1600 °C 自由能 $\Delta G^0 = -213\ 832$ (J/mol)。由图 5 所示得到 $Fe_{(g)}=[\%Fe]_U$ 反应自由能与温度关系为：

$$\Delta G^0 = -448\ 682 + 125.47T \quad (14)$$

通过关系式(11)计算出不同温度下 1% (质量分数) 为标准态 Fe 的活度系数，表 2 列出 Fe 的活度、

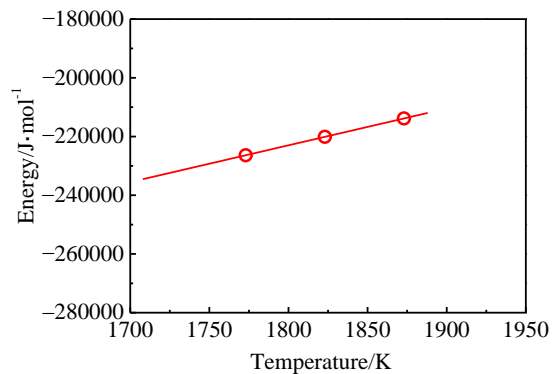


图 5 $Fe_{(g)}=[\%Fe]_U$ 反应的自由能与温度关系
 Fig.5 Relationship between free energy of $Fe_{(g)}=[\%Fe]_U$ and temperature

表 2 U-Fe 合金中 Fe 的活度、活度系数
Table 2 Activity (α) and activity coefficient (γ) of Fe in U-Fe alloys, 1% Fe as the standard state

Fe content, $\omega/\%$		0.88	1.45	2.48	4.74
1500 °C	α	0.904	1.518	2.684	5.547
	f	1.028	1.047	1.082	1.170
1550 °C	α	0.900	1.504	2.642	5.369
	f	1.022	1.037	1.065	1.133
1600 °C	α	0.895	1.490	2.601	5.202
	f	1.017	1.028	1.049	1.098

活度系数。

如果以纯物质，即摩尔分数 $x_i=1$ 为标准态，Fe 的活度为：

$$\alpha_{Fe} = \gamma_{Fe} \cdot N_{Fe} = p_{Fe} / p_{Fe}^* \quad (15)$$

通过文献[18]获知 Fe 在 1500、1550 和 1600 °C 的饱和蒸气压 P_{Fe}^* 分别为 1.44、2.80 和 5.26 Pa，进而计算获得活度 α 和活度系数 γ ，具体的数据列于下表 3 和图 6。

利用关系式(15)可以方便的计算获得杂质元素 Fe 在 U 熔体中的理论极限含量，计算结果列于表 4。

在实际 1570 °C、0.01 Pa 的真空感应条件下熔炼 80 min，铀熔体中 Fe 含量由 2600 $\mu\text{g/g}$ 降低至 1920 $\mu\text{g/g}$ ；采用 2300 °C、0.01 Pa 的电子束精炼 60 min，

表 3 U-Fe 合金中 Fe 的活度、活度系数
Table 3 Activity (α) and activity coefficient (γ) of Fe in U-Fe alloys referred to the infinitely dilute solution of Fe in pure Fe as the standard state ($x_i=1$)

Fe content	$\omega/\%$	0	0.88	1.45	2.48	4.74
	at%	0	3.65	5.90	9.78	17.50
1500 °C	α	-	0.013	0.023	0.041	0.083
	γ	0.344 (Extrapolation)	0.370	0.386	0.423	0.473
1550 °C	α	-	0.016	0.027	0.049	0.094
	γ	0.411 (Extrapolation)	0.434	0.450	0.504	0.536
1600 °C	α	-	0.018	0.031	0.056	0.106
	γ	0.485 (Extrapolation)	0.505	0.520	0.593	0.609

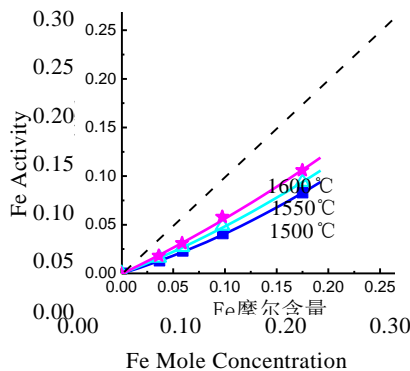


图 6 不同温度下 U-Fe 合金中 Fe 活度与其含量的变化规律
Fig.6 Activities of iron in U-Fe alloys from 1500 °C to 1600 °C

表 4 不同温度和真空度下，Fe 在 U 熔体中的理论极限含量
Table 4 Theoretical limit content of Fe in U melt at different temperatures and vacuum degrees

Melting vacuum/Pa	Melting temperature/°C	Fe critical content/ $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$
0.01	1500	1564
	1600	447
	1800	49
	2000	8.0
0.001	1500	156
	1600	45
	1800	4.9
	2000	0.8

Note: Limit content is obtained by a epitaxial method at 1800 and 2000 °C

Fe 含量由 870 $\mu\text{g/g}$ 降低至 37 $\mu\text{g/g}$ 。结果表明，Fe 挥发反应热力学可以进行，高温、高真空有利于 Fe 的去除，能够将杂质元素 Fe 降低到很低水平，但实际熔炼过程中 Fe 挥发去除后的含量比表 4 中理论计算的极限含量高 2~3 倍，可能需考虑挥发过程的动力学规律。

3 结 论

1) 采用载流气体携带法获得铀熔体上 Fe 的蒸气分压，相对 Raoult 定律 Fe 为负偏差元素。1500 和 1600 °C 温度下，无限稀铀熔体中 Fe 的活度系数 γ 为 0.344 和 0.485。

2) $\text{Fe}_{(g)}=[\text{Fe}]_{\text{U}}$ 反应的标准自由能与温度关系为 $\Delta G^0 = -448\ 682 + 125.4T$ 。

3) 高温、高真空有利于铀熔体中杂质元素 Fe 的去除，1600 °C 和 0.01 Pa 条件下，Fe 含量理论值为 447 $\mu\text{g/g}$ 。2000 °C 和 0.001 Pa 条件下，理论 Fe 含量可降至 0.8 $\mu\text{g/g}$ 。

参考文献 References

[1] Labaj J. *Arch Metall Mater*[J], 2012, 57: 165
 [2] Nakajima K, Arai Y. *J Nuclear Materials*[J], 2003, 317: 243
 [3] Ogasawara Y, Hadi T S, Maeda M. *ISIJ Int*[J], 1998, 38: 789
 [4] Ohno R. *Metall Trans B, Process Metallurgy*[J], 1991, 22: 447
 [5] Ono-Nakazato H, Taguchi K, Usui T. *ISIJ Int*[J], 2003, 43: 1105
 [6] Yu Yueguang(于月光), Chen Bopin(陈伯平), Wang Yugang(王玉刚) et al. *J University Sci Tech Beijing*(北京科技大学学报)[J], 1993: 549
 [7] Zhang Zhenghe(张正贺), Su Yanqing(苏彦庆), Chen Dazhou(陈大洲) et al. *Foundary*(铸造)[J], 2009: 373
 [8] Morris J P, Zellars G R. *Trans Am Inst Min Metall Eng*[J], 1956, 206: 1086

- [9] Speiser R, Johnston H L. *Trans Am Soc Metals*[J], 1950, 42: 283
- [10] Edwards J W, Johnston H L, Ditmars W E. *J Am Chem Soc*[J], 1953, 75: 2467
- [11] Langmuir I. *Phys Rev*[J], 1913, 2: 329
- [12] Ferguson F T, Nuth J A, Johnson N M. *J Chem Eng Data*[J], 2004, 49: 497
- [13] Ferguson F T, Gardner K G, Nuth J A. *J Chem Eng Data*[J], 2006, 51: 1509
- [14] Lau K, Lamoreaux R, Hildenbrand D. *Metall Mater Trans B* [J], 1983, 14: 253
- [15] McCormack J M, Myers J R, Saxer R K. *J Chem Eng Data*[J], 1965, 10: 319
- [16] Garg S P, Bhatt Y J, Sundaram C V. *Metall Trans*[J], 1973, 4: 283
- [17] Pankajavallim R, Mallika C, Sreedharan O M *et al.* *Chem Eng Sci*[J], 2002, 57(17): 3603
- [18] Kubaschewski O, Alcock C B. Translated by Qiu Zhuxian(邱竹贤), Liang Yingjiao(梁英教). *Metallurgical Thermochemistry(冶金热化学)*[M]. Beijing: Metallurgy Industry Press, 1985: 168

Dissolution Equilibrium of Iron Vapour and Activities of Iron in Liquid Uranium-Iron Solutions

Chen Bo¹, Duan Yujie¹, Du Zhanhui¹, Liu Kui¹, Zhang Xinjian², Wang Zhenhong²

(1. Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2. China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: A carrier method was used to measure the dissolution equilibrium of iron vapour over liquid U-Fe alloys from 1500 to 1600 °C, and then the activities as well as activity coefficients of iron in liquid U-Fe alloys were calculated from the results for iron. It is found that iron shows strong negative deviation from Raoult's law, and the relationship between the standard free energy of dissolution reaction $\text{Fe}_{(g)}=[\text{Fe}]_{\gamma}$ and temperature is $\Delta G^0=-448682+125.4T$. At 1500 and 1600 °C, the activity coefficients γ of iron at infinite dilution are 0.344 and 0.485, respectively.

Key words: U-Fe melt; partial vapour pressure of iron; activities; activity coefficients; standard free energy of reaction ΔG^0

Corresponding author: Chen Bo, Ph. D., Associate Professor, Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, P. R. China, Tel: 0086-24-23971986, E-mail: bchen@imr.ac.cn