

真空感应熔炼铀熔体 Fe 挥发动力学

陈波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: 研究了真空感应熔炼过程铀熔体中 Fe 元素挥发的动力学规律, 结果表明熔体中 $[Fe]=Fe(g)$ 反应为一级反应, 反应的表观活化能约 121 kJ/mol, 挥发过程受熔体中 Fe 在液相边界层中扩散和液/气界面化学反应共同控制, 但溶质扩散影响更大, 1673 和 1853 K 温度下挥发反应的传质系数分别为 4.52×10^{-4} 和 1.01×10^{-3} cm/s。

关键词: 挥发; 真空感应熔炼; 铀熔体; 铁元素

中图分类号: TG132.3; TG146.8

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2017)09-2455-04

虽然含有少量 Fe 有可以使 750 °C 水淬铀晶粒细化^[1], 但通常认为 Fe 会显著恶化铀及铀合金力学性能及抗腐蚀性能, 是一种十分有害杂质元素^[2,3]。通过 γ 铀固溶体和液相之间的包晶反应, 铀中的铁可形成 Fe 质量分数为 3.8% 的 U_6Fe 化合物。在 β 铀中 Fe 的溶解度为 0.07%^[4], 但温度降低后 α 铀中 Fe 仅可溶解 0.003%^[5]。因此, 在铸件凝固和随后冷却过程, 铀中极微量的铁偏析也可在晶界形成有害相, 应尽量降低铀中 Fe 含量。通过冶金方法去除铀中 Fe 杂质元素十分困难, 虽然采用区域熔炼可有效降低杂质元素 Fe 的含量, 但该方法仅适用小规模生产。由于铀熔体的蒸汽压较铁元素低很多, 理论上通过真空冶金元素挥发的方式可以降低杂质含量, 高蒸汽压的杂质元素挥发可以大幅减少熔体中杂质元素含量, 一些学者对常规金属的冶金挥发反应进行了理论和实验研究^[6-11], 但铀熔体中杂质元素挥发研究极少, 本实验研究真空感应熔炼过程 Fe 元素挥发过程, 以期获得降低铀金属中杂质元素的新途径。

1 实验

采用 CaO 坩埚真空感应熔炼铀原料和高纯 Fe 粒, 待炉腔真空小于 10^{-2} Pa 送电熔化炉料。到达实验温度后每隔 10 min 浇铸少量熔体到喷涂 $CaZrO_3$ 的石墨模具, 分析化学成分和质量。通过控制熔炼功率可以基本保持熔体温度的稳定。炉体真空度存在一定波动, 但基本保持在 0.001~0.01 Pa 范围。

熔炼过程中熔体温度、真空度变化如图 1 所示, 每隔 10 min 取样, 熔体质量逐渐减少, 熔体液面浮渣

导致挥发面积也在不断变化, 图 2 给出了 1400、1460 和 1580 °C 3 个熔炼温度下熔体质量、熔体挥发面积 (A) 与熔体体积 (V) 的比值随熔炼时间的变化情况。

2 结果与讨论

在上述条件下开展铀熔体中 Fe 挥发规律研究, 分析铀熔体不同熔炼时间杂质元素 Fe 含量的变化规律, 如图 3 所示。可以看出在 1580 °C 的熔炼条件下, Fe 挥发达到约 $1400 \mu\text{g g}^{-1}$ 后基本达到平衡。

之前的研究工作中测量铀熔体中 Fe 的活度系数^[12], 热力学理论计算获得不同温度下 Fe 挥发去除极限, 计算结果列于表 1。结果表明在 1600 °C 温度、0.01 Pa 熔炼压力下, 熔体中的 Fe 可以挥发去除达到 $447 \mu\text{g/g}$,

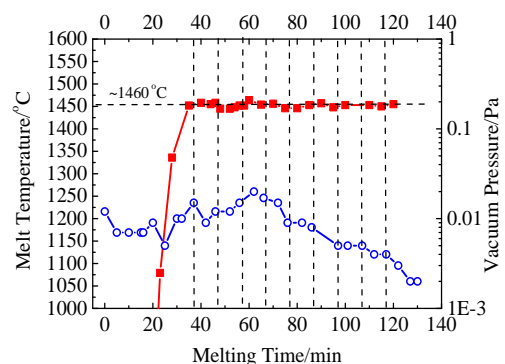


图 1 真空感应熔炼铀熔体过程中熔体温度、真空度随熔炼时间变化规律

Fig.1 Variation of melting temperature and vacuum in VIM with melting time

收稿日期: 2016-09-18

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

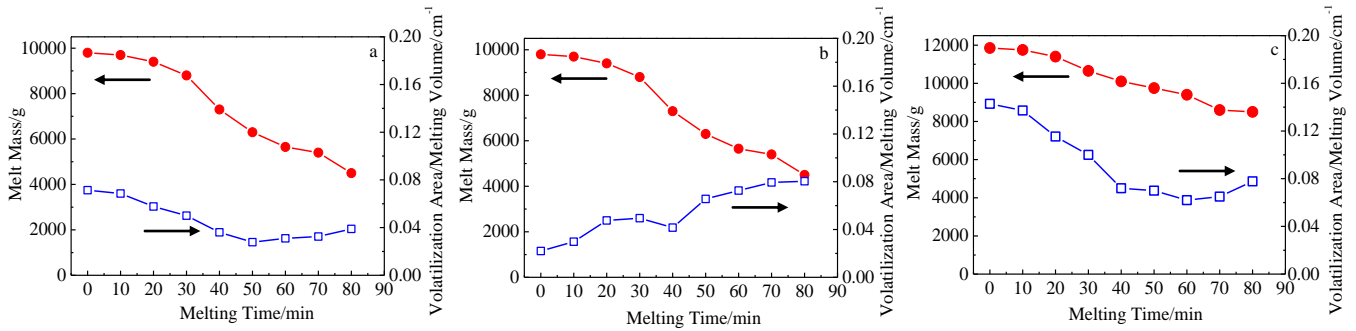


图 2 1400、1460 和 1580 °C 真空感应熔炼过程熔体质量、挥发面积/熔体体积比值随熔炼时间变化规律

Fig.2 Variation of melt mass and volatilization area/melting volume ratio with melting time at 1400 °C (a), 1460 °C (b), and 1580 °C (c) in VIM

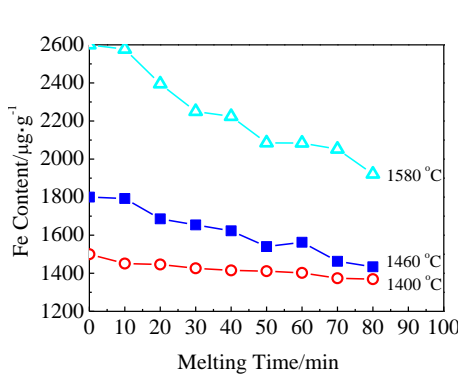


图 3 不同温度下精炼铀熔体中 Fe 含量随熔炼时间变化

Fig.3 Relationship between contents of Fe in the uranium melting with refining time at different melting temperatures

表 1 铀熔体中 Fe 挥发去除的热力学计算

Table 1 Thermodynamics criterion of iron evaporation in uranium melt (µg·g⁻¹)

| Vacuum pressure/Pa | 1500 °C | 1600 °C |
|--------------------|---------|---------|
| 0.1 | 15640 | 4470 |
| 0.01 | 1564 | 447 |
| 0.001 | 156 | 45 |

而图 3 中 1580 °C 实际熔炼 Fe 含量达到 1400 µg/g 基本不再降低，去除效果远远没有达到上述理论极限。

实际熔炼过程 Fe 挥发存在很多限制环节，如反应物向液/气界面迁移、Fe 在界面的占位、界面反应速度等阻碍挥发反应进行。热力学理论计算没有考虑上述限制条件，这也是实验值与理论值存在差异的主要原因。为了指导实际的生产，促使反应更快进行，需要研究其动力学规律，获得熔体中 Fe 挥发反应速率常数、反应级数、反应活化能，并找出反应的控制性步骤。

1850 年 Wilhelm 首次利用积分法测量反应的级数，随后又被 Harcourt 和 Esson 所推广^[13]。对于铀熔体中 Fe 的挥发， $[Fe]_U=Fe_{(g)}$ 反应速率方程为：

$$-\frac{dC_{Fe}}{dt} = kC_{Fe}^n$$

其中 t -熔炼时间； C_{Fe} -熔炼 t 时间后熔体中 Fe 浓度； n -反应级数。

如果熔体体积为 V ，挥发面积为 A ，反应物浓度采用质量分数 [%Fe] 时，反应的速率方程变为：

$$-\frac{d[\%Fe]}{dt} = k\left(\frac{A}{V}\right) \cdot [\%Fe]^n$$

分别采用实验结果对上述关系式中反应级数 $n=0, 1, 2$ 时做图。发现 $n=1$ 时，拟合直线的置信度较高，线性关系吻合的较好，如图 4 所示，表明 $[Fe]_U=Fe_{(g)}$ 反应为 1 级反应，反应的速率方程为：

$$\ln \frac{[\%Fe]_t}{[\%Fe]_0} = -k\left(\frac{A}{V}\right) \cdot t \quad (3)$$

图 4 中 1400、1460 和 1580 °C 3 个温度下，线性拟合直线的斜率即为对应温度下反应的速率常数 k 。具体到 1400 °C 时，斜率为 0.0271 cm/min，即反应速率常数 $k=0.0271/60=4.52 \times 10^{-4}$ cm/s。1460 °C 时速率常数 $k=6.33 \times 10^{-4}$ cm/s。1580 °C 时速率常数 $k=1.01 \times 10^{-3}$ cm/s。

从实验中得到化学反应速率常数 k 与实验温度 T

通常符合阿累尼乌斯(Arrhenius)公式，即 $\ln k = -\frac{E}{RT} + \ln A$ 的经验关系式。式中 E 称为表观活化能或实验活化能，单位为 $J \cdot mol^{-1}$ 。将 1400、1460 和 1580 °C 3 个温度下速率常数 k 的对数和温度 T 的倒数做图，如图 5 所示，通过线性拟合直线的斜率 $-E/R$ ，即可求得 $[Fe]_U=Fe_{(g)}$ 反应的活化能 $E=120.8$ kJ/mol。

熔体中液/气反应一般由以下几个步骤构成^[14,15]：

- (1) 反应物从熔体内部向液相边界层迁移；
- (2) 反应物通过液相边界层扩散到熔体表面；
- (3) 在液/气相界面发生的挥发反应；
- (4) 挥发产物通过气体边界层扩散到气相内部；

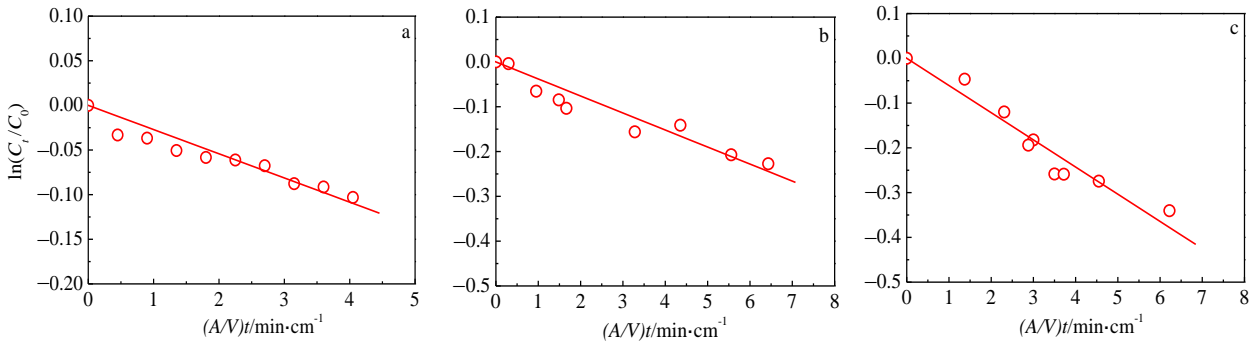


图 4 1400、1460 和 1580 °C 3 个温度下铀熔体中 $\ln \frac{[\%Fe]_t}{[\%Fe]_0} = -k \left(\frac{A}{V} \right) \cdot t$ 关系

Fig.4 Relationship of $\ln \frac{[\%Fe]_t}{[\%Fe]_0} = -k \left(\frac{A}{V} \right) \cdot t$ in uranium melting at 1400°C (a), 1460 °C (b), 1580°C (c) (t -melting time; V -melt volume; A -volatilization area; [%Fe]-mass fraction)

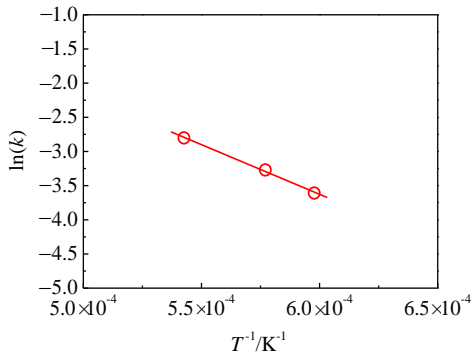


图 5 铀熔体中 Fe 挥发化学的反应速率常数 k 与温度 T 的关系
Fig.5 Relationship of evaporation rate (k) of Fe from uranium and the inverse of temperature (T)

- (5) 挥发产物在气相中向冷凝壁迁移;
- (6) 挥发产物的冷凝。

感应熔炼过程电磁搅拌等引起的强对流使熔体内部溶质迁移速度很快, 步骤 (1) 不会成为限制环节。气相内部的传质较液相中快很多, 步骤 (5) 和 (6) 也不会成为限制环节元素。当熔体液面上方气相压力较大时, 环节 (4) 可能成为整个过程的限制环节^[16-18]。但本实验条件中真空很好, 气相边界层中元素扩散不应成为控制环节。所以主要讨论步骤 (2) 和 (3)。

Fe 挥发过程的限制性步骤可以参考 Savov 等人^[19]以活化能为标准确定熔体中挥发限制性步骤的方法。主要是通过挥发反应的表现活化能 E 、杂质元素的纯态在其沸点时的蒸发焓和熔体中 Fe 的扩散活化能来定性确定控制性步骤。如果表现活化能的值和杂质元素的纯态在其沸点时的蒸发焓的值相近, 则说明熔体和气相界面处的化学反应是控制性步骤; 如果表现活

化能的值远小于杂质元素纯态下沸点时的蒸发焓值, 则说明熔体和气相界面处的化学反应并不是主要的控制性步骤。

纯 Fe 在其沸点 (3135 K) 时的挥发焓的值为 349.57 kJ mol⁻¹^[20]。铀熔体中 Fe 的扩散活化能没有相关文献报道, 但铁熔体中元素的扩散活化能通常在 40~100 kJ/mol 之间^[21], 如温度 1400~1600 °C 温度间 Fe 熔体中 C (含量在 1.63% 至饱和浓度) 扩散活化能 E 为 58.6~66.9 kJ/mol, 在 1600 °C 附近, Co (质量分数 0%~4.2%) 的扩散活化能 E 约为 50.2 kJ/mol, Cr 扩散活化能 E 约为 66.9 kJ/mol, Co (质量分数 0%~4.2%) 的扩散活化能 E 约为 50.2 kJ/mol, Mn 和 Mo 扩散活化能 E 约为 41.8 kJ/mol, Ni 和 V 的扩散活化能 E 约为 100.4 kJ/mol。

本实验中 $[Fe]_U = Fe_{(g)}$ 反应的实验活化能 $E = 120.8$ J/mol 介于步骤 (2) 熔体中的扩散活化能 (40~100 kJ/mol) 和步骤 (3) 界面反应热 $\Delta H = 349.57$ kJ/mol 之间, 但是比较接近熔体中扩散活化能。所以铀熔体中 Fe 挥发过程受其在熔体液相边界层中扩散和界面化学反应共同控制, 其中熔体液相边界层中 Fe 扩散影响更大。

液/气反应动力学规律常采用双膜理论、渗透理论和表面更新理论, 怀特曼模型认为液/气界面两侧存在静止不动的膜以及膜内传质不受流体内流动状态影响, 传质阻力主要集中在界面两侧边界层之内。速率常数 k 可以表示为 $k = D/\delta$, 其中 D 为熔体中 Fe 的扩散系数, δ 为界面反应的边界层厚度, 如果知道 D 或 δ , 即可求出另一项。由于缺乏铀熔体中 Fe 的扩散系数 δ , 当使用其他高温熔体中相关数据, 如钢铁熔体中 Al、Co、Cr、Cu、Ni 等金属元素的扩散系数 D 在 $3 \sim 5 \times 10^{-5}$

cm²/s, 粗略计算获得挥发反应的液相边界层厚度 δ 大约为 0.5 mm。

通过前面获得的一级动力学数据, 还可以计算 $[\text{Fe}]_{\text{U}} = [\text{Fe}]_{\text{g}}$ 反应所需的时间。如通过挥发将 Fe 含量降低一半所用的时间 $t = \ln 2/k$, 将 1580 °C 时速率常数 $k = 1.01 \times 10^{-3}$ cm/s 带入, 即可计算得到 Fe 含量降低一半需要的时间为 $t = 34$ min。

3 结 论

铀熔体真空感应熔炼过程 Fe 挥发反应 $[\text{Fe}] = [\text{Fe}]_{\text{g}}$ 为一级反应, 反应的表观活化能约 121 kJ/mol, 挥发过程主要受熔体中 Fe 在液相边界层中扩散和液/气界面化学反应共同控制, 1460 和 1580 °C 温度下挥发反应的传质系数分别为 4.52×10^{-4} 和 1.01×10^{-3} cm/s。1580 °C、0.01 Pa 实验条件下, 由 $[\text{Fe}] = [\text{Fe}]_{\text{g}}$ 挥发反应将铀熔体中杂质 Fe 含量降低一半所需时间约 34 min。

参考文献 References

- [1] Wilkinson W D. *Uranium Metallurgy*[M]. New York: Interscience Publishers, 1962
- [2] Eckelmeyer K H. *Microstructural Science*[J], 1979, 7: 133
- [3] Holden A N. *Physical Metallurgy of Uranium*[M]. Reading, MA: Addison-wesley Publishing Co, 1958
- [4] Swindells N. *J Nucl Mat*[J], 1966, 18(3): 261
- [5] Smith A F, *J L Less-Common Metals*[J], 1965, 9(4): 233
- [6] Labaj J. *Arch Metall Mater*[J], 2012, 57: 165
- [7] Nakajima K, Arai Y. *J Nuclear Materials*[J], 2003, 317: 243
- [8] Ogasawara Y, Hadi T S, Maeda M. *ISIJ Int*[J], 1998, 38: 789
- [9] Ohno R. *Metal Trans B*[J], 1991, 22(4): 447
- [10] Ono-Nakazato H, Taguchi K, Usui T. *ISIJ Int*[J], 2003, 43: 1105
- [11] Yu Yueguang(于月光), Chen Boping(陈伯平), Wang Yugang(王玉刚) *et al. J Univeraity Sci Tech Beijing* (北京科技大学学报)[J], 1993(6): 549
- [12] Chen Bo(陈波), Duan Yujie(段玉洁), Du Zhanhui(杜战辉) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2015, 44(11): 2793
- [13] Harcourt A V, Esson W. *Proc Roy Soc*[J], 1865, 14: 470
- [14] Nakao R, Fukumoto S, Fuji M *et al. ISIJ Int*[J], 1992, 32(5): 685
- [15] Fu J, Wang H, Wang D *et al. Proc of 7th ICVM* [M]. Tokyo, Japan: ICVM, 1982: 1266
- [16] Ward R J. *ISIJ Int* [J], 1963, 201: 11
- [17] Hino M, Wang S B, Nagasaka T *et al. ISIJ Int*[J], 1994, 34(6): 491
- [18] Chen Enpu(陈恩普), Su Zhaoqian(苏肇乾), Fu Jie(傅杰) *et al. Acta Metal Sinaica*(金属学报)[J], 1984, 20(1): B1
- [19] Savov L, Janke D. *ISIJ Int*[J], 2000, 40(2): 95
- [20] Liang Yinjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌), Liu Xiaoxia(刘晓霞). *Handbook of Thermodynamic Data of Inorganic Compounds* (无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993
- [21] Han Qiyong(韩其勇). *Kinetics of Reactions in Metallurgical Processes*(冶金过程动力学)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1983

Evaporation Dynamics of Fe Element during Vacuum Induction Melting of Uranium

Chen Bo¹, Du Zhanhui¹, Liu Kai¹, 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: The evaporation dynamics of Fe element in uranium melting during vacuum induction melting have been studied. The results of experiment and calculation show that the evaporation rate of Fe is the first order with respect to Fe content in the metal. The activation energy of evaporation of Fe from uranium melt is 121 kJ/mol, and the rate of Fe evaporation is simultaneously controlled by the diffusion through the liquid boundary layer and the evaporation reaction of Fe at the metal/gas interface, in which the mass transfer coefficient is estimated to be from 4.52×10^{-4} cm/s at 1673 K to 1.01×10^{-3} cm/s at 1853 K.

Key words: evaporation; vacuum melting; uranium melting; Fe element

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