

真空碳热还原制备 Mg-Li 合金热力学分析

张 玺¹, 张南夷¹, 张劲松², 黄 鹏¹, 彭晓东^{1,3}, 谢卫东^{1,3}

(1. 重庆大学, 重庆 400045)

(2. 重庆长安汽车股份有限公司, 重庆 400060)

(3. 国家镁合金材料工程技术研究中心, 重庆 400044)

摘 要: 提出了真空碳热还原制备 Mg-Li 合金的新思路, 并对还原反应进行了热力学分析, 研究了还原反应的反应式、吉布斯自由能及临界还原温度。结果表明: 真空碳热还原制备 Mg-Li 合金具备热力学可行性, 且其吉布斯自由能随真空度和反应温度的升高而降低; 相同真空度下, 该反应的临界反应温度低于真空碳热还原制备金属 Mg、金属 Li 的临界温度, 反应更容易进行; 当真空度为 10 Pa, Li₂O 的相对比例为 0.1 时, 真空碳热还原制备 Mg-Li 合金的临界反应温度为 1345 K; 在常规皮江法(真空硅热还原法)制镁的反应条件下, 不论反应物料中 MgO、Li₂O 相对比例为多少, 真空碳热还原制备 Mg-Li 合金均具有热力学可行性。

关键词: Mg-Li 合金; 真空碳还原; 热力学分析

中图分类号: TF822; TF826.3

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2016)01-0127-05

Mg-Li 合金作为工程应用中最轻的结构材料^[1], 具有比强度和比刚度高、延展性和电磁屏蔽性好、阻尼性能及切削加工性能好等优点^[2], 广泛应用于航空航天、国防军工等领域。随着人们对结构材料轻量化、减重节能、环保及可持续发展要求的提高, Mg-Li 合金在汽车、电子、医疗用品等领域也展现出广阔的应用前景, 并在电池及储放氢功能材料领域具有一定的发展空间^[3-5]。

目前, Mg-Li 合金常用的制备方法有对掺法(混熔法)、熔盐电解法、熔浸还原法等。其中, 对掺法最为常用, 该方法先分别制得金属镁和金属锂, 然后再对掺混熔成为 Mg-Li 合金, 其制备流程较长, 混熔过程中能耗较大, 烧蚀等损耗较大^[6,7]。熔盐电解法制备 Mg-Li 合金已有实验研究报道^[8-10], 但其工业实施成本控制、副产品氯气收集与利用等问题尚有待研究。熔浸还原法的效率低, 合成成分低, 应用范围十分有限。

碳热还原制备金属具有显著的经济、资源、能源、环境等方面的优势^[11,12]。本文重点探寻真空碳热还原制备 Mg-Li 合金的新方法。重点研究在真空条件下, 碳同步还原氧化镁、氧化锂的热力学问题, 探讨真空度、还原温度及氧化镁与氧化锂的混合比例对反应的影响, 为发展制备 Mg-Li 合金的新技术、新方法提供热力学理论支撑。

1 金属锂的特性及真空碳热还原制备 Mg-Li 合金的基本思路

1.1 金属锂的特性

金属锂位于元素周期表中 IA 族, 原子序数为 3, 是最轻的碱金属元素。锂的最外层只有 1 个电子, 很容易失去而与其他元素形成离子化合物。锂裸露在空气中很容易和氧气、水、氮气等发生反应并放出大量的热, 反应方程式如下^[13]:



由于金属锂的化学性质很活泼^[14,15], 在一定条件下能与大多数非金属物质和多种金属物质发生反应, 故需密封保存。同时, 锂对人体皮肤有很强的腐蚀性, 易对健康造成威胁^[16]。金属锂的这些性质对锂的制备和储运造成困难和危险性。

1.2 真空碳热还原制备 Mg-Li 合金的基本思路

Mg-Li 合金因含有高活性的镁和锂元素, 使用熔铸方法制备比较困难。然而 Mg-Li 合金表面会形成一层致密的氧化膜, 能够在室内自然放置较长时间而无明显腐蚀现象^[17], 与金属锂相比, Mg-Li 合金更容易运输和储存。

收稿日期: 2015-01-25

基金项目: 科技部国际科技合作计划(2010DFR50010)

作者简介: 张 玺, 男, 1987 年生, 博士生, 重庆大学材料科学与工程学院, 重庆 400045, 电话: 023-65127304, E-mail: 592901414@qq.com

真空碳热还原制备 Mg-Li 合金为直接在真空环境下用碳还原氧化镁及氧化锂得到镁锂混合物,不需要先制备出金属镁和锂后再熔合制备 Mg-Li 合金,避免了传统制备 Mg-Li 合金过程中出现的工艺复杂、工作环境差等问题。同时,该方法以碳为还原剂,大大降低了生产成本。由于该方法是在真空条件下进行的,基本消除了气体的副作用,很大程度上降低了金属镁、锂的烧损和氧化等影响,达到提高产品质量,节约能源资源等目的。

2 标准状态下碳热还原制备金属 Mg、Li 的反应热力学

CO, MgO, Li₂O 的生成反应式及其标准吉布斯自由能(ΔG⁰)列于表 1^[18],这些反应的标准吉布斯自由能与温度的关系曲线如图 1 所示。

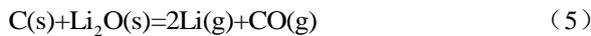
碳热还原氧化镁制镁的基本反应式为^[19]:



该反应式可由反应式(1), (2)组合而成。根据 Hess 定律,反应式(4)标准状态下的吉布斯自由能为:

$$\Delta G_{T,4}^0 = \Delta G_{T,1}^0 - \Delta G_{T,2}^0 = 618300 - 291.76T$$

碳热还原氧化锂制锂的基本反应式为^[20]:



该反应式可由反应式(1), (3)组合而成。反应式(5)标准状态下的吉布斯自由能为:

$$\Delta G_{T,5}^0 = \Delta G_{T,1}^0 - \Delta G_{T,3}^0 = 790950 - 408.61T$$

反应式(4)和(5)标准状态下的吉布斯自由能与温

表 1 CO, MgO, Li₂O 生成反应式及其标准吉布斯自由能
Table 1 Generation reactions and standard Gibbs free energy of CO, MgO and Li₂O

Chemical reaction equations	No.	ΔG ⁰ /J·mol ⁻¹
C(s)+0.5O ₂ (g)=CO(g)	(1)	ΔG _{T,1}^0 = -114400 - 85.77T}
Mg(g)+0.5O ₂ (g)=MgO(s)	(2)	ΔG _{T,2}^0 = -732700 + 205.99T}
2Li(g)+0.5O ₂ (g)=Li ₂ O(s)	(3)	ΔG _{T,3}^0 = -905350 + 322.84T}

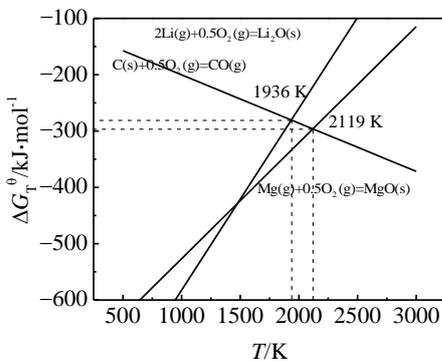


图 1 MgO, Li₂O 及 CO 生成反应的 ΔG⁰-T 曲线

Fig.1 ΔG⁰-T curves for generation reactions of MgO, Li₂O and CO

度的关系曲线如图 2 所示。

从图 1 和图 2 可以看出,标准状态下,当温度低于 1935.7 K 时,碳不能还原 Li₂O;当温度介于 1935.7~2119 K 时,碳可以还原 Li₂O 而不能还原 MgO;当温度高于 2119 K 时,碳既可以还原 Li₂O 又可以还原 MgO,此时,碳具备同时还原 Li₂O 和 MgO 制备 Mg-Li 合金的热力学可行性。

3 真空条件下碳热还原制备 Mg, Li 及其合金的反应热力学

当碳热还原反应在真空条件下进行时,反应式(4)的吉布斯自由能可表达为:

$$\Delta G_4 = \Delta G_{T,4}^0 + RT \ln \left(\frac{P_{\text{Mg}}}{P^0} \cdot \frac{P_{\text{CO}}}{P^0} \cdot \frac{1}{\alpha_{\text{C}} \cdot \alpha_{\text{MgO}}} \right)$$

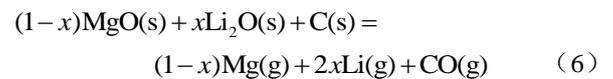
反应式(4)在真空条件下,产物 Mg 及 CO 均为气态,因此有真空度 $P_V = P_{\text{Mg}} + P_{\text{CO}}$,又由于反应中 Mg 和 CO 的摩尔比为 1:1, $P_{\text{Mg}} = P_{\text{CO}}$,因此有 $P_V = 2P_{\text{Mg}}$;又知 C, MgO 均为固态,取其活度为 1,则反应式(4)真空条件下的吉布斯自由能为:

$$\Delta G_4 = 618300 - 494.95T + 16.63T \ln P_V$$

同理,对于反应式(5), $P_V = P_{\text{Li}} + P_{\text{CO}}$,由于反应中 Li 和 CO 的摩尔比为 2:1, $P_{\text{Li}} = 2P_{\text{CO}}$,故有 $P_{\text{Li}} = \frac{2}{3}P_V$,则反应式(5)真空条件下的吉布斯自由能为:

$$\Delta G_5 = 790950 - 612.77T + 16.63T \ln P_V$$

在 MgO, Li₂O 和 C 组成的混合系统中,反应式(4)和(5)可能同时发生^[21]。设反应式(5)所占的相对比例为 $x(0 < x < 1)$,则反应式(4)所占的相对比例为 $(1-x)$,组合反应式(4)和(5)并整理得:



反应式(6)中, $(1-x)$, $2x$ 分别代表了反应生成的

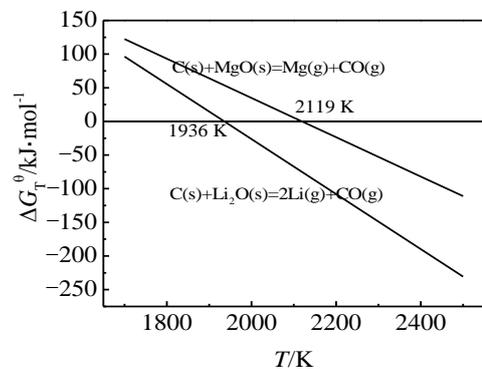


图 2 碳热还原 MgO, Li₂O 的 ΔG⁰-T 曲线

Fig.2 ΔG⁰-T curves for carbothermic reductions of MgO and Li₂O

Mg, Li 的摩尔数, 则反应生成的 Mg, Li 混合蒸气中 Mg, Li 的摩尔分数分别为:

$$M_{Mg} = \frac{n_{Mg}}{n_{Mg} + n_{Li}} = \frac{1-x}{(1-x)+2x} = \frac{1-x}{1+x}$$

$$M_{Li} = \frac{n_{Li}}{n_{Mg} + n_{Li}} = \frac{2x}{(1-x)+2x} = \frac{2x}{1+x}$$

相应的, 反应式(6)的标准吉布斯自由能为:

$$\Delta G_{T,6}^0 = (1-x)\Delta G_{T,4}^0 + x\Delta G_{T,5}^0$$

$$= 618300 - 291.76T + x(790950 - 116.85T)$$

在反应式(6)中, 系统中的气体组分有 Mg, Li 和 CO, 三者的摩尔比为 (1-x):2x:1。根据道尔顿分压定律, 有: $P_V = P_{Mg} + P_{Li} + P_{CO}$; $P_{Mg} = \frac{1-x}{2+x}P_V$;

$$P_{Li} = \frac{2x}{2+x}P_V; P_{CO} = \frac{1}{2+x}P_V$$

真空条件下, 将反应式(6)中固相的活度近似为 1, 则反应式(6)的吉布斯自由能为:

$$\Delta G_6 \approx \Delta G_{T,6}^0 + RT \ln \left[\left(\frac{P_{Mg}}{P^\theta} \right)^{\frac{1-x}{1+x}} \cdot \left(\frac{P_{Li}}{P^\theta} \right)^{\frac{2x}{1+x}} \cdot \left(\frac{P_{CO}}{P^\theta} \right) \right]$$

当 $x=0$ 时, $\Delta G_6 = \Delta G_4$; 当 $x=1$ 时, $\Delta G_6 = \Delta G_5$; 当 $0 < x < 1$ 时, 将 Mg, Li 分压与 P_V 的关系式代入上式中, 化简整理得:

$$\Delta G_6 \approx 618300 - 483.42T + x(172650 - 116.85T) + 8.314 \left[\frac{2x}{1+x} \ln 2x + \frac{1-x}{1+x} \ln(1-x) - 2 \ln(2+x) + 2 \ln P_V \right] T$$

上式表明, 真空条件下反应式(6)的吉布斯自由能随反应温度、真空度及混合系统中反应式(5)的相对比例 x 变化而变化。

图 3 为 $x=0.1$ 时反应式(6)在不同真空度下的 $\Delta G-T$ 曲线。

图 4 为当 $x=0.1$ 时在真空度为 10 Pa 的条件下, 反应式(4), (5), (6)的 $\Delta G-T$ 曲线的比较。

图 5 为在不同真空度下, 反应式(6)的临界温度随

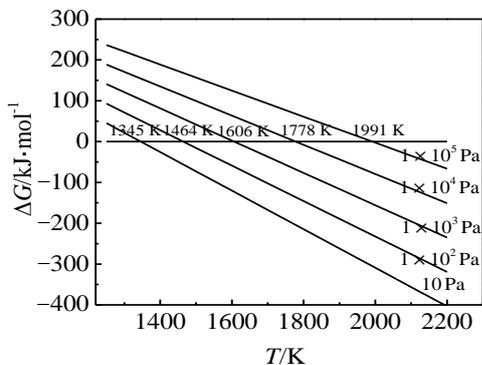


图 3 不同真空度下的 $\Delta G-T$ 曲线

Fig.3 $\Delta G-T$ curves of different system pressures

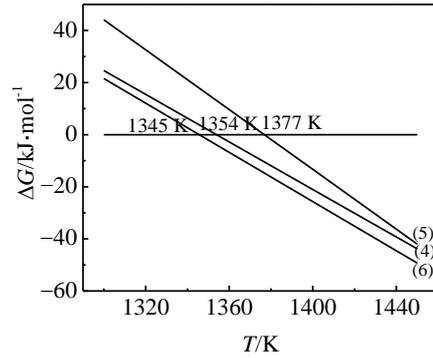


图 4 反应式(4), (5), (6)的 $\Delta G-T$ 曲线

Fig.4 $\Delta G-T$ curves of reactions (4), (5) and (6)

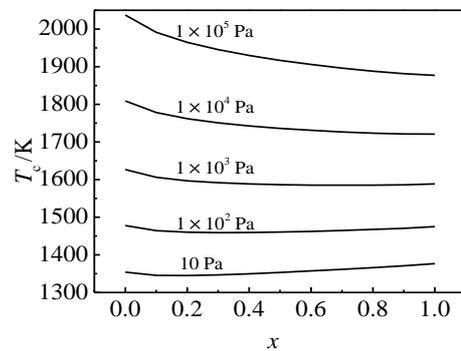


图 5 临界温度与 x 的关系

Fig.5 Relationship between critical temperature and x

x 变化的情况。

从图 3、4、5 中可以看出:

(1) 真空度及温度的提高均有利于 ΔG_6 的减小, 有利于还原反应的进行。当 $x=0.1$ 、真空度为 10 Pa 时, 临界反应温度为 1345 K。

(2) 相同真空度下, 碳还原制备 Mg-Li 合金的临界反应温度低于真空碳热还原制备金属 Mg、金属 Li 的临界温度, 反应更容易进行。

工业上常用的皮江法制镁(真空硅热还原制镁)的反应温度约为 1473 K, 真空度约为 13.3 Pa^[22], 在此条件下, 可算得反应式(6)的吉布斯自由能为:

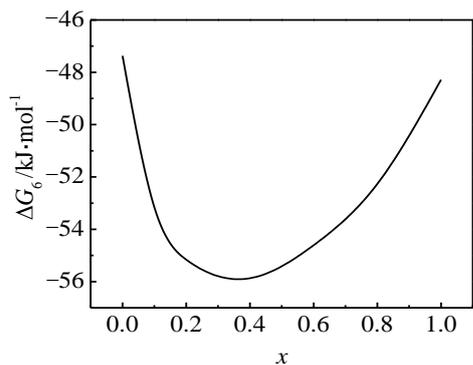
$$\text{当 } x=0 \text{ 时: } \Delta G_6 = -47.378 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{当 } x=1 \text{ 时: } \Delta G_6 = -48.277 \text{ kJ/mol}$$

$$\text{当 } 0 < x < 1 \text{ 时: } \Delta G_6 \approx -30394.5 + 529.95x +$$

$$12246.5 \left[\frac{2x}{1+x} \ln 2x + \frac{1-x}{1+x} \ln(1-x) - 2 \ln(2+x) \right]$$

该关系式的图示如图 6 所示。由图 6 可看出, 对于任意的 $0 \leq x \leq 1$, ΔG_6 均为负值, 反应式(6)均可以发生。即不论反应物料中 MgO、Li₂O 相对比例为多少, 真空碳热还原制备 Mg-Li 合金均具有热力学可行

图 6 ΔG_6 与的 x 关系Fig.6 Relationship between ΔG_6 and x

性,并且该反应在常规的皮江法制镁设备中即可进行。

4 结 论

1) 真空碳热还原制备 Mg-Li 合金的还原反应式可以表示为： $(1-x)\text{MgO}(\text{s})+x\text{Li}_2\text{O}(\text{s})+\text{C}(\text{s})=(1-x)\text{Mg}(\text{g})+2x\text{Li}(\text{g})+\text{CO}(\text{g})$, 提高温度和真空度均有利于还原反应的进行。相同真空度下,真空碳热还原制备 Mg-Li 合金的临界反应温度低于真空碳热还原制备金属 Mg、金属 Li 的临界温度,反应更容易进行。

2) 当真空度为 10 Pa, Li_2O 的相对比例为 0.1 时,真空碳热还原制备 Mg-Li 合金的临界反应温度为 1345 K;常规皮江法制镁反应条件(温度 1473 K,真空度 13.3 Pa)下,不论反应物料中 MgO、 Li_2O 相对比例为多少,真空碳热还原制备 Mg-Li 合金均具有热力学可行性。

参考文献 References

[1] Dzwonczyk J, Bohlen J, Hort N *et al. Material Science Forum* [J], 2003, 34: 419

[2] Cao Furong, Cui Jianzhong, Wen Jinglin. *Materials Science & Technology*[J], 2000, 10(1): 55

[3] Sun Haiquan(孙海全), Zou Jianxin(邹建新), Zeng Xiaoqin(曾小勤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2012, 41(10): 1819

[4] Guo Hao(郭 皓), Zou Jianxin(邹建新), Zeng Xiaoqin(曾小勤) *et al. Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2013, 42(11): 2404

[5] Haferkamp H, Niemeyer M, Boehem R *et al. Materail Science Forum*[J], 2000, 31: 350

[6] Le Qichi(乐启焱), Cui Jianzhong(崔建忠). *Light Alloy Fabrication Technology*(轻合金加工技术)[J], 1997, 25(4): 14

[7] Cao Furong(曹富荣), Ding Hua(丁 桦), Li Yinglong(李英龙) *et al. Special Casting & Nonferrous Alloys*(特种铸造及有色

合金)[J], 2009, 29(9): 269

[8] Zhang Milin(张密林), Yan Yongde(颜永得), Hou Zhiyao(候智尧) *et al. Chinese Chemical Letters* (中国化学快报)[J], 2007, 18(3): 329

[9] Yan Yongde(颜永得), Zhang Milin(张密林), Han Wei(韩 伟) *et al. Chinese Journal of Inorganic Chemistry*(无机化学学报)[J], 2008, 24(6): 902

[10] Yan Yongde, Zhang Milin, Han Wei *et al. Electrochemical Acta*[J], 2008, 53(8): 3323

[11] Liu Hongxiang(刘红湘), Dai Yongnian(戴永年), Li Yifu(李一夫) *et al. Vacuum*(真空)[J], 2009, 46(5): 82

[12] Hu Faping, Pan Jia, Ma Xin *et al. Journal of Magnesium and Alloys*[J], 2013(1): 263

[13] The Editorial Committee of Handbook of Rare Metal(《稀有金属手册》编辑委员会). *Handbook of Rare Metal*(稀有金属手册)[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1995

[14] Liu Yilun(刘翊纶), Ren Dehou(任德厚). *Inorganic Chemistry Series*(无机化学丛书)[M]. Beijing: Science Press, 1984: 589

[15] Li Mingqian(李铭谦). *Foreign Lithium, Rubidium and Cesium*(国外锂铷铯工业)[M]. Beijing: China Industry Press, 1965

[16] Zhan Jingming(战景明), Ma Yuefeng(马跃峰), Gu Xiaona(古晓娜) *et al. Foreign Medical Sciences, Section of Hygiene*(国外医学, 卫生学册)[J], 2008, 35(6): 374

[17] Zhang Milin(张密林), Elkin F M. *Magnesium Lithium Alloys*(镁锂超轻合金)[M]. Beijing: Science Press, 2010: 4

[18] Liang Yingjiao(梁英教), Che Yinchang(车荫昌). *The Thermodynamic Data Book of Inorganic Substances*(无机物热力学数据手册)[M]. Shenyang: Northeastern University Press, 1993: 452

[19] Li Zhihua(李志华), Dai Yongnian(戴永年), Xue Huaisheng(薛怀生). *Nonferrous Metals*(有色金属)[J], 2005, 57(1): 56

[20] Chen Weiliang(陈为亮). *Study on Refining Lithium by Vacuum Distillation and Preliminary Study on Preparing Lithium from Li_2O by Vacuum Carbothermic Reduction*(真空精炼锂的研究与氧化锂真空碳热还原初探)[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2000: 32

[21] Xie Weidong(谢卫东), Li Zhaonan(李兆楠), Dang Chunmei(党春梅). *Chinese Journal of Rare Metals*(稀有金属)[J], 2012, 36(1): 1

[22] Xu Riyao(徐日瑶). *Production Technology of Silicothermic Reduction Producing Metallic Magnesium*(硅热法炼镁生产工艺学)[M]. Changsha: Central South University Press, 2002: 40

Thermodynamic Analysis of Mg-Li Alloys Preparation by a Vacuum Carbothermic Reduction Method

Zhang Xi¹, Zhang Nanyi¹, Zhang Jinsong², Huang Peng¹, Peng Xiaodong^{1,3}, Xie Weidong^{1,3}

(1. Chongqing University, Chongqing 400045, China)

(2. Chongqing Changan Automobile Co., Ltd, Chongqing 400060, China)

(3. National Engineering Research Center for Magnesium Alloys, Chongqing 400044, China)

Abstract: A new preparation method of Mg-Li alloys by vacuum carbothermic reduction was proposed. The thermodynamics of the reduction reactions were analyzed and the equations of the reduction reactions, the Gibbs free energy and critical temperature of reactions have also been studied. The results show that vacuum carbothermic reduction producing Mg-Li alloys is thermodynamically feasible. Under the condition of other factors unchanged, with the increase of vacuum degree and reaction temperature, the Gibbs free energy of reduction reaction declines. Under the same vacuum degree condition, the critical temperature of the vacuum carbothermic reduction producing Mg-Li alloys is lower than that of producing metallic Mg or metallic Li, and the reaction is easier. When the vacuum degree is 10 Pa and the relative proportion of Li₂O is 0.1, the critical temperature of the vacuum carbothermic reduction producing Mg-Li alloys is 1345 K. Under the reaction temperature (about 1473 K) and vacuum degree (about 13.3 Pa) of conventional Pidgeon process (producing metallic magnesium by vacuum silicothermic reduction) conditions, no matter what the relative proportions of magnesium oxide and lithium oxide in the hybrid system, the vacuum carbothermic reduction producing Mg-Li alloys is thermodynamically feasible.

Key words: Mg-Li alloys; vacuum carbothermic reduction; thermodynamics analysis

Corresponding author: Xie Weidong, Ph. D., Professor, College of Material Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400045, P. R. China, Tel: 0086-23-65127304, E-mail: wdxie@cqu.edu.cn