

镁蒸气在真空条件下的冷凝行为

韩继标^{1,2}, 傅大学^{1,2}, 郭军华^{1,2}, 冀宗辉^{1,2}, 张延安^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819)

(2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

摘要: 研究真空条件不同挥发温度和温度梯度下镁蒸气的冷凝行为。结果表明, 随着挥发温度的升高, 冷凝初始点温度变化较小, 但镁蒸气冷凝区域跨度增大, 得到的金属镁冷凝产物颗粒粒径减小。当温度梯度固定时, 挥发温度从 900 °C 升高至 1200 °C, 镁蒸气的冷凝初始点温度为 653.7 °C~708.3 °C, 镁冷凝区域长度从 11.5 cm 增加至 16 cm, 且镁蒸气冷凝颗粒粒径从 68.33 μm 减小至 24.60 μm; 当挥发温度固定时, 温度梯度从 30.23 °C/cm 升高至 39.85 °C/cm, 镁冷凝区域长度从 14 cm 降低至 10 cm, 说明温度梯度增加, 冷凝距离变短, 对粒度大小影响较小。该研究结果可用于指导金属镁连续生产过程或连续炼镁冷凝器的设计。

关键词: 镁蒸气; 冷凝行为; 挥发温度; 温度梯度

中图分类号: TG146.22

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2021)09-3361-05

稀有金属被广泛应用于合金制造过程, 而镁合金因其优良性能, 被用于航天航空、汽车、轨道交通、3C、电动工具及其民用领域^[1,2]。金属镁是目前工程应用最轻的结构金属^[3,4], 它具有良好的比刚度、比强度、减震性和耐腐蚀、易于加工等优点。镁及镁合金还可被用作生物医用材料和储氢材料, 市场前景较好。目前皮江法是生产金属镁的主要方法, 但镁蒸气产生和冷凝过程处于真空状态, 还原结束后需要破除真空条件, 并将金属镁取出, 这是导致皮江法炼镁还原过程无法连续生产的原因。为了达到连续生产的目的, 使镁蒸气连续产生和冷凝, 研究镁蒸气冷凝行为对于解决皮江法连续生产问题是非常重要的。

对于镁蒸气冷凝现象, 澳大利亚 CSIRO 研究院用喷射超音速气体使镁蒸气急速冷却下来, 其得到的镁粉逆反应率较低, 不易发生爆炸, 但未收集到结晶较好的块状金属镁^[5,6]。Tian 等人^[7-10]设计了多级冷凝器, 获得了直收率高的金属镁块, 并研究了镁蒸气成核长大理论、镁蒸气的冷凝条件等。在炼镁生产过程中 Pigeon^[11]和 Allen^[12]设计了收集固态镁的冷凝装置。Wynnyckyj^[13-15]提出了高效、自动连续炼镁的方法, 是在常压下进行, 但很难应用与工业试验。煅烧的白云石可以通过 Mintek 热法炼镁工艺, 并且在常压环境下排出液态镁和还原渣, 进行连续生产^[16,17]。在炼镁过程中, 无论是皮江法还是连续炼镁新方法, 其中镁蒸气的冷凝过程都是非常重要的环节。

因此, 本研究在真空条件下, 研究金属镁的冷凝行为。以金属镁为原料, 得到纯镁冷凝产物形貌与冷凝温度的关系, 挥发温度与温度梯度对镁冷凝产物粒径大小的影响规律。通过真空条件下镁的冷凝试验, 掌握镁的冷凝条件, 获得冷凝理论, 以期通过冷凝试验结果, 为连续炼镁生产提供理论基础。

1 实验

实验过程采用纯镁锭 (99.9%) 进行挥发、冷凝实验, 以得到镁蒸气的冷凝规律。其成分如表 1 所示。

在冷凝试验过程中, 立式真空气氛电阻炉中刚玉管内部添加石墨冷凝纸, 石墨冷凝纸顶部与炉体上部管口保持水平, 使得镁蒸气可以冷凝在相应的位置。称取 (7±0.5) g 镁锭, 设置升温程序 10 °C/min, 升高至 900、1000、1100、1200 °C 将物料置于坩埚内放入炉内, 对炉体进行抽真空操作至 -0.1 MPa (真空表显示示数), 保温 2 h, 镁蒸气挥发后冷凝在石墨纸壁面。对冷凝产物进行 XRD、SEM 和 EDS 分析。其中镁蒸气冷凝示意图如图 1 所示。

表 1 镁锭成分

Table 1 Composition of magnesium (ω/%)			
Mg	Fe	Mn	Al
99.9	≤0.04	≤0.03	≤0.02

收稿日期: 2020-09-15

基金项目: 国家自然科学基金 (51504058, U1508217, 51404054, 51374064); 辽宁省科技计划基金 (201601003, LZ2014021)

作者简介: 韩继标, 男, 1991 年生, 博士生, 东北大学冶金学院, 辽宁 沈阳 110819, 电话: 024-83686283, E-mail: 122184566@qq.com

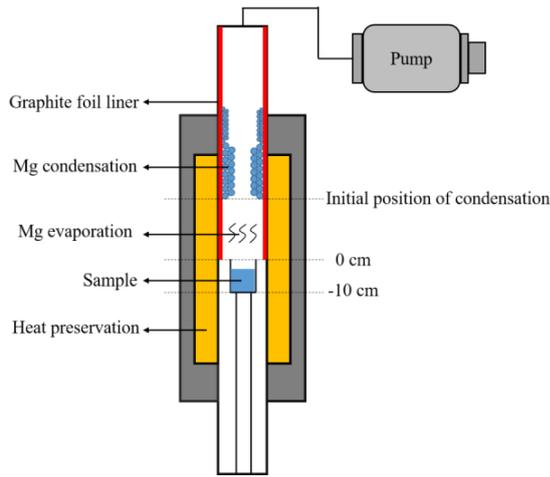


图 1 镁蒸气冷凝示意图

Fig.1 Schematic diagram of Mg vapor condensation

为得到不同冷凝温度下镁蒸气的状态，须对立式电阻炉炉内炉体中心至刚玉管口的温度分布进行测定。采用可移动式热电偶对炉体内部温度进行测量，测量过程保持与实验过程相同。因实验过程中发现镁蒸气冷凝区域均在炉心距 20 cm 后，因此为得到镁蒸气冷凝前的温度梯度变化，选取距离炉体中心 5~20 cm 区域进行温度梯度拟合，其中试验过程产物的编号、冷凝前温度梯度与挥发温度对应关系见表 2。

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

在高温条件下金属镁分子发生移动，从高温区向低温区运动，当金属蒸气运动到冷凝临界温度区间开始冷凝结晶。要使镁蒸气冷凝下来，就必须使冷凝区内镁蒸气的实际分压 P 大于在冷凝区温度下的饱和蒸气压 P^* ，即 $P > P^*$ 。随着温度的降低，镁蒸气的饱和蒸气压会发生急剧的变化。根据克劳修斯-克拉佩龙方程可得镁蒸气在不同温度下的饱和蒸气压的表达式为：

表 2 产物编号、冷凝前温度梯度、挥发温度对应表

Table 2 Corresponding table of product number, temperature gradient and volatilization temperature

No.	Temperature gradient, $\Delta T/^\circ\text{C cm}^{-1}$	Volatilization temperature, $T/^\circ\text{C}$
a	30.23	900
b	32.47	900
c	32.47	1000
d	37.71	900
e	37.71	1000
f	37.71	1100
g	39.85	900
h	39.85	1000
i	39.85	1100
j	39.85	1200

$$p_{\text{mg}} = 10^{A T^{-1} + B \lg T + C T + D} \quad (1)$$

式中： p_{mg} 为金属镁的饱和蒸气压，Pa； T 为温度，K。计算过程所需要的 A 、 B 、 C 、 D 为蒸发常数，见表 3。

镁蒸气的饱和蒸气压随温度的降低而下降。当镁蒸气冷凝收集区间的温度低于临界冷凝温度时，镁蒸气开始凝结，同时与高温区产生的镁蒸气形成温度差，为镁蒸气扩散提供了动力，温度是影响冷凝的主要因素。

根据计算可得熔点所对应的饱和蒸气压为 358 Pa。当镁蒸气实际分压小于 358 Pa，冷凝温度低于 650 °C 时，镁蒸气发生气-固冷凝；在实际的进程中，高温区的温度远高于 650 °C，金属镁的蒸气压在高温区域无法达到饱和状态，此时促进金属镁的挥发。当温度降低时，饱和蒸气压也降低，此时的蒸气压将高于饱和蒸气压，这时有利于发生冷凝。而在真空条件下为镁蒸气的冷凝创造了条件。

2.2 纯镁挥发冷凝产物形貌分析

实验产物结果表明，不同冷凝区域得到的镁蒸气冷凝产物颗粒粒径不同，采用 SEM 形貌分析，根据其粒径大小划分为 2 段。其中第 1 段 D_1 （颗粒直径 $d > 10 \mu\text{m}$ ）近高温区；第 2 段 D_2 （颗粒直径 $d < 10 \mu\text{m}$ ）近低温区，如图 2 所示。以下两区域均简称为 D_1 、 D_2 。 D_1 段贴附在石墨纸上，呈块状，质量较大； D_2 段呈粉末状，质量较小。冷凝产物分段及产物图像如图 2 所示，根据称量计算， D_1 区质量均占总质量的 80% 以上。出现片状和粉状的原因是冷凝区域温度的降低，导致镁

表 3 金属镁的挥发常数

Table 3 Evaporation constant of magnesium

A	B	C	D	Temperature range/K
-7780	-0.86	-	13.54	298~923
-7550	-1.411	-	14.92	923~1393

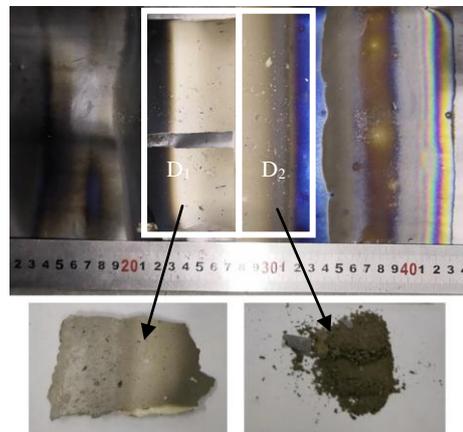


图 2 冷凝产物分段图像及冷凝金属镁

Fig.2 Segmented images of condensation products and collected condensed magnesium

蒸气大量凝结在壁面上，出现片状凝结产物，轴向距离进一步增加，镁蒸气分压减小，根据单元相图原理可知，在低温和低饱和蒸气压条件下，镁蒸气发生气-固转变，冷凝成为粉末状。

选取温度梯度为 39.85 °C/cm，产物 g、h、i、j，对冷凝产物在 900、1000、1100、1200 °C 下镁冷凝位置进行比较。如图 3 所示，在温度梯度不变时，挥发温度 900、1000、1100、1200 °C 下冷凝初始点分别位于 20、23、24、26 cm 位置，对应温度分别为 653.7、708.3、704.8、654.1 °C，冷凝结束点位于 31.5、36、38、42 cm 位置镁冷凝区域长度从 11.5 cm 增加至 16 cm。实验表明，挥发温度升高，对冷凝初始点温度影响较小，但冷凝距离增加。此原因是在真空条件下，挥发温度越高，镁蒸气携带较大能量，当挥发气体至冷凝区时，需要一定的停留时间，与外界充分换热，才可结晶形核发生冷凝，在冷凝温度升高过程中，冷凝初始温度变化较小，冷凝距离增加。在挥发温度 900~1200 °C 条件下，对镁蒸气初始冷凝位置进行拟合，得到以下线性拟合方程式(2)：

$$T_{\text{cond}} = -0.0026 T_{\text{vol}}^2 + 5.525 T_{\text{vol}} - 2186.8 \quad (2)$$

式中， T_{cond} 指初始冷凝温度，°C； T_{vol} 指挥发温度，°C。该方程的线性相关系数 R^2 为 0.9979。

如图 4 所示，挥发温度为 900 °C，产物 a、b、d、g 在温度梯度 30.23、32.47、37.71、39.85 °C/cm 时冷凝起始点和终止点距离跨度分别为 14、12、10、10 cm，即金属镁在相同挥发温度下，炉内的温度梯度越大，冷凝距离越短。在上述温度梯度条件下，对镁蒸气初始冷凝温度进行拟合，得到以下线性拟合方程式(3)：

$$T_{\text{cond}} = -4.9554 T_{\text{grad}}^2 + 348.05 T_{\text{grad}} - 5335 \quad (3)$$

其中， T_{grad} 为冷凝温度梯度，°C。该方程的线性相关系数 R^2 为 0.9750。相关性较差的原因在于，在相应的温度梯度下，由于镁蒸气挥发温度相同，镁蒸气粒子挥发后所携带的能量相同，故初始冷凝温度仅在一定范围内变化，变化较小。因为温度梯度增加，镁蒸气上升过程中降温变快，所携带的能量损失增加，当温度快速降低后，镁蒸气冷凝量增多，使得镁的实际蒸气压减小较快，故冷凝位置相对更集中。

2.3 挥发温度及温度梯度对冷凝产物形貌的影响

对以上不同条件下的冷凝产物 a~j 的 D_1 区域进行 SEM 分析，放大倍数均为 500 倍，得到产物的微观形貌与成分分析结果如图 5 和图 6 所示。

当温度梯度改变时，冷凝产物粒径也发生变化，其产物颗粒直径变化如表 4 所示。

冷凝产物 a ($\Delta T = 30.23$ °C/cm, $T = 900$ °C)、d ($\Delta T = 37.71$ °C/cm, $T = 900$ °C)、e ($\Delta T = 37.71$ °C/cm,

$T = 1000$ °C) 的 SEM 照片如图 5 所示，可见存在密集且均匀分布的镁颗粒。

图 6 是产物 d、e 对应的 EDS 元素面扫描，面扫描中发现主要存在 3 中元素，Mg、O、C。其中大颗粒冷凝产物主要为 Mg，O 主要存在于 Mg 存在的位置，这是由于金属镁较活泼，发生少量氧化反应所致，而 C 元素的存在主要是由于石墨纸是由 C 元素构成，金属镁冷凝在石墨纸上，会有少部分 C 元素附着在冷凝产物上。

图 7 为在同一温度梯度 ($\Delta T = 39.85$ °C/cm) 选取冷凝产物 g、h、i、j，在挥发温度为 900、1000、1100、1200 °C 下平均颗粒直径分别为 68.33、49.93、34.17、24.60 μm 。图 8 为在同一挥发温度 ($T = 900$ °C) 选取冷凝产物 a、b、d、g，其温度梯度 30.23、32.47、37.71、39.85 °C/cm 下平均颗粒直径分别为 68.33、87.86、87.86、68.33 μm 。

从图 7 和 8 可以看出，挥发温度对颗粒尺寸的影响较大，挥发温度升高，镁蒸气冷凝产物粒度越细。这是由于当挥发温度升高时，镁蒸气的挥发速率增加 (900 °C 下金属镁挥发速率为 0.6913 g/min, 1000 °C 下为 1.1235 g/min, 1100 °C 下挥发速率为 2.4066 g/min)，

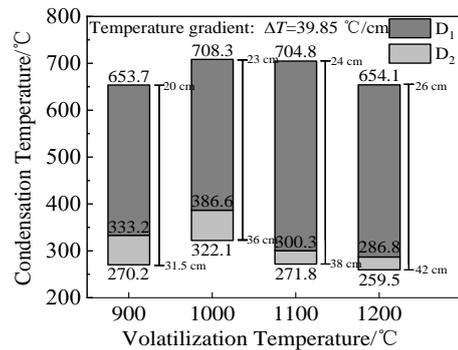


图 3 不同挥发温度下冷凝产物位置对比

Fig.3 Comparison of condensation product positions at different volatilization temperatures

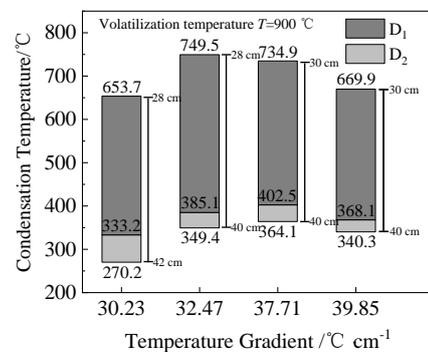


图 4 不同温度梯度下冷凝产物位置对比

Fig.4 Comparison of condensation product positions in different temperature gradients

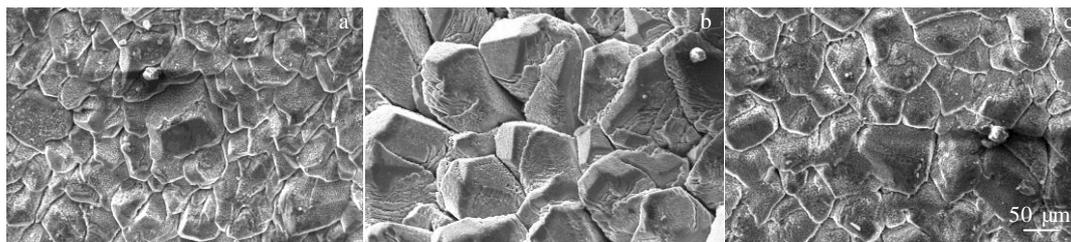


图 5 产物 a、d、e 的 SEM 照片

Fig.5 SEM images of product a (a), d (b) and e (c) (a: $\Delta T=30.23\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$; d: $\Delta T=37.71\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $T=900\text{ }^{\circ}\text{C}$; e: $\Delta T=37.71\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{cm}$, $T=1000\text{ }^{\circ}\text{C}$)

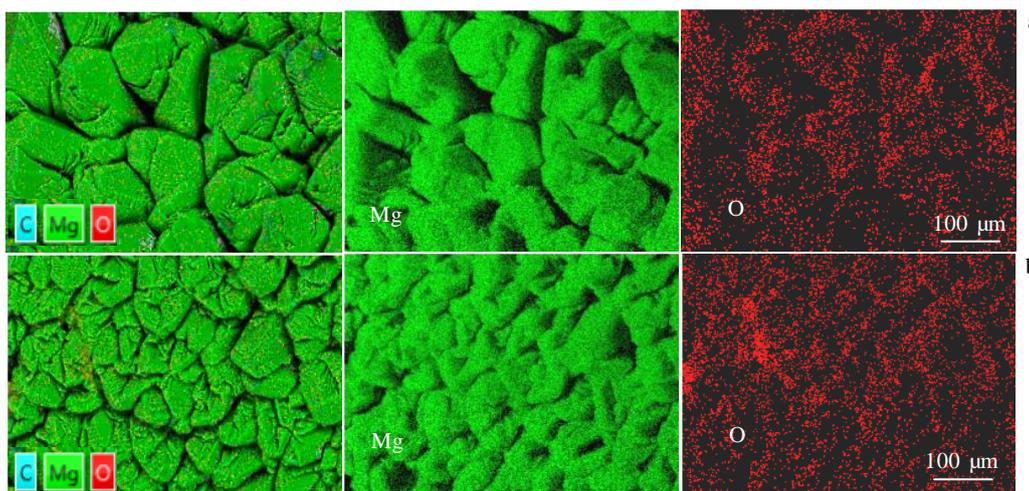


图 6 产物 d、e 的 EDS 元素面扫描

Fig.6 EDS element mapping of product d (a) and e (b)

表 4 不同温度产物颗粒的直径随温度梯度的变化

Table 4 Diameter change of product particles with temperature gradients and temperature

Products	a	b	c	d	e	f	g	h	i	j
$\Delta T/^{\circ}\text{C cm}^{-1}$	30.23	32.47	32.47	37.71	37.71	37.71	39.85	39.85	39.85	39.85
$T/^{\circ}\text{C}$	900	900	1000	900	1000	1100	900	1000	1100	1200
$d/\mu\text{m}$	68.33	87.86	61.5	87.86	61.5	43.93	68.33	43.93	34.17	24.6

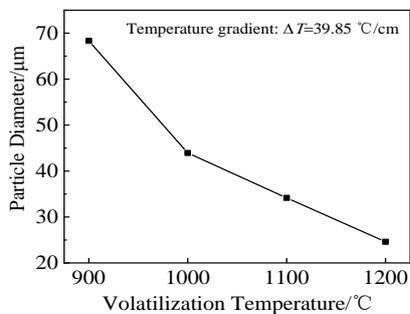


图 7 挥发温度对颗粒直径的影响

Fig.7 Effect of volatilization temperature on particle diameter

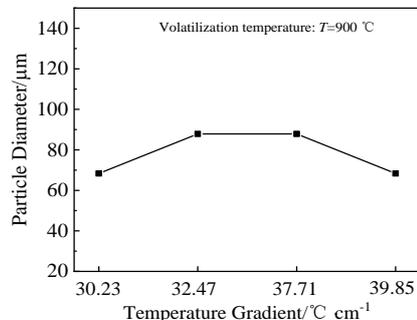


图 8 温度梯度对颗粒直径的影响

Fig.8 Effect of temperature gradient on particle diameter

炉内的镁蒸气含量增加, 导致蒸气压不断增大, 蒸气粒子的相互碰撞导致粒子相互结合, 形成一定的团聚体, 使得冷凝速率增加, 当大量镁在真空条件下快速冷凝时, 形成较多核点, 使得冷凝产物的颗粒尺寸减小。而温度梯度的改变并没有改变金属镁的挥发初始温度, 金属粒子所具有的能量不发生改变, 挥发速率不发生变化, 故温度梯度对产物颗粒尺寸的影响不大。

对产物进行 X 射线衍射分析, 如图 9 所示。XRD 图谱显示, 所有的峰都对应着镁的特征峰, 在不同挥发温度和温度梯度下得到的结晶镁, 结晶形貌均较好, 并且产物纯度较高。XRD 结果表明, 在冷凝前温度梯度大时对(002)取向的偏好增加。

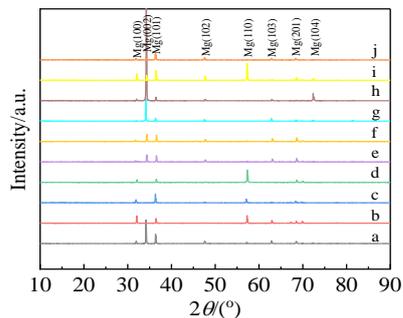


图9 产物 XRD 图谱

Fig.9 XRD patterns of the products

3 结 论

1) 挥发温度升高, 冷凝初始点温度变化较小, 但冷凝距离跨度越大。炉内的温度梯度越大, 冷凝区域越集中。挥发温度对颗粒尺寸的影响较大, 挥发温度越高, 则得到的冷凝产物颗粒越细小。相比而言, 温度梯度对产物颗粒尺寸的影响较小。

2) 在真空条件下得到的冷凝产物纯度较高, 不易

于氧化; 冷凝温度梯度大时, 对(002)取向的偏好增加。

3) 研究结果得到相应条件下的镁蒸气冷凝初始温度, 可用于指导金属镁连续生产过程或连续炼镁冷凝器的设计。

参考文献 References

- [1] Hirsch J, Al-Samman T. *Acta Materialia*[J], 2013, 61: 818
- [2] Froes F H, Eliezer D, Aghion E. *Light Metals*[J], 1998(9): 30
- [3] Mordike B L, Ebert T. *Materials Science and Engineering A*[J], 2001, 302(1): 37
- [4] Li R, Pan W, Sano M *et al.* *Thermochemical Acta*[J], 2002, 390(1): 145
- [5] Brooks G, Nagle M, Tassios S *et al.* *JOM*[J], 2006, 58(5): 25
- [6] Brooks G, Trang S, Witt J *et al.* *JOM*[J], 2006, 58(5): 51
- [7] Tian Y, Xu B Q, Yang C B *et al.* *Metallurgical & Materials Transactions B*[J], 2014, 45(5): 1936
- [8] Tian Y, Tao Q, Yang B *et al.* *Metallurgical & Materials Transactions B*[J], 2012, 43(3): 657
- [9] Xiong N, Tian Y, Yang B *et al.* *Vacuum*[J], 2019, 160: 213
- [10] Xiong N, Tian Y, Yang B *et al.* *Vacuum*[J], 2018, 156: 463
- [11] Pigeon L M. *US Patent*, 837 328[P], 1958
- [12] Allen C H, Freeport N Y. *US Patent*, 2 514 275[P], 1950
- [13] Wynnyckyj J R. *US Patent*, 4 518 425[P], 1985
- [14] Wynnyckyj J R, Tackie E, Chen G. *Canadian Metallurgical Quarterly*[J], 1991, 30(3): 139
- [15] Barua S K, Wynnyckyj J R. *Canadian Metallurgical Quarterly*[J], 1981, 20(3): 295
- [16] Abdellatif M. *Southern African Pyrometallurgy*[M]. Johannesburg: South African Institute of Mining and Metallurgy, 2006: 329
- [17] Schoukens A, Abdellatif M, Freeman M. *Journal of the South African Institute of Mining and Metallurgy*[J], 2006, 106: 25

Condensation Behavior of Magnesium Vapor in Vacuum

Han Jibiao^{1,2}, Fu Daxue^{1,2}, Guo Junhua^{1,2}, Ji Zonghui^{1,2}, Zhang Ting'an^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

(2. Key Laboratory of Ecological Metallurgy of Multi-metal Intergrown Ores of Ministry of Education, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The condensation behavior of magnesium vapor at different volatilization temperatures and temperature gradients was studied. The results show that with the increase of volatilization temperature, the initial condensation temperature basically does not change, the condensation region span of magnesium vapor increases, and the particle size of condensation products decreases. when the volatilization temperature increases from 900 to 1200 °C, the initial condensation temperature of magnesium vapor is 653.7~708.3 °C, the span of magnesium condensation area increases from 11.5 cm to 16 cm, and the particle size of magnesium vapor condensation decreases from 68.33 μm to 24.60 μm. When the temperature gradient increases from 30.23 °C/cm to 39.85 °C/cm, the span of condensation region decreases from 14 cm to 10 cm, and has little effect on particle size. The research results can be used to guide the continuous production process of magnesium and the design of condenser for continuous magnesium production.

Key words: magnesium vapor; condensation behavior; volatilization temperature; temperature gradient

Corresponding author: Zhang Ting'an, Ph. D., Professor, School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, P. R. China, Tel: 0086-24-83686283, E-mail: zta2000@163.net