

特约专栏

# 浅析高纯原材料的重要性——以金属镁为例

杨 博, 刘博宇, 杨 灏, 单智伟

(西安交通大学 金属材料强度国家重点实验室, 陕西 西安 710049)

**摘 要:** 中国是世界上最大的原材料生产国和消费国, 但在许多核心科技产业的关键零部件的选材上仍然严重依赖进口原材料, 面临着众多“卡脖子”问题, 从根本上限制了我国高新材料产业和制造业的自主发展与快速升级。从我国原镁产业的现状出发, 阐述了原镁中的杂质对镁合金和海绵钛等下游产品的影响, 分析了现有金属镁纯化方法的局限性, 并以国家自然科学基金委历年来的经费支持分布为依据, 探究了造成目前镁产业现状的深层次原因。进而指出在国家层面加大对高纯镁及其他高纯原材料在基础研究上的投入, 对促进我国原材料产业及相关下游产业的提质升级、提升我国材料产业战略安全系数等方面具有重要意义。

**关键词:** 原材料; 高纯; 镁; 产业升级; 战略安全

**中图分类号:** TG146. 22; F426 **文献标识码:** A **文章编号:** 1674-3962(2020)07-0576-09

## Brief Analysis of the Importance of High-Purity Raw Materials: Taking Magnesium as an Example

YANG Bo, LIU Boyu, YANG Hao, SHAN Zhiwei

(State Key Laboratory for Mechanical Behavior of Materials, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, China)

**Abstract:** China is known as the largest producer and consumer of raw materials all over the world. However, the materials for key component in many of our high-tech industries are still heavily relying on imported high quality raw materials. This has caused lots of “bottle neck” problems, which are seriously threatening the independent development and rapid upgrade of China’s manufacturing industry, especially under such an increasingly complex international environment. Starting from introducing the current situation of the raw magnesium industry, this article clarified the impact of impurities on the downstream products, such as magnesium alloys and titanium sponge, analyzed the restriction of the traditional purification methods and explored the root cause of the current situation. Furthermore, this article pointed out that greater attention and more investment should be paid to the fundamental research on high-purity magnesium and other high-purity raw materials, which has great importance in promoting the upgrading of China’s raw materials industry and the downstream industries as well as improving the strategic safety factor of related industry.

**Key words:** raw materials; high-purity; magnesium; industrial upgrading; strategic safety

## 1 前 言

就总量而言, 中国是举世公认的原材料生产大国, 其中钢铁、铝及铝合金、镁及镁合金、钛、稀土、多晶

硅等的产量均居世界第一, 且大幅领先于世界其他国家<sup>[1]</sup>。而对包括集成电路、高铁、航天航空在内的若干行业的调研表明, 中国的很多产业都存在下述怪圈: 能做出一流产品的企业使用的装备基本上是国外的; 能做出一流装备的企业, 使用的关键零部件基本是国外的; 能做出关键零部件的企业使用的材料基本上是国外的; 而能做出一流材料的企业使用的装备基本又是国外的。因此, 尽管我国是原材料生产大国, 处在产业链的上游, 但在核心科技产业的核心装备及关键高端材料上仍严重依赖外国进口, 不但不能形成战略竞争优势, 反而常常受制于人。

相对而言, 西方发达国家进入工业化的时间比中国

收稿日期: 2020-06-28 修回日期: 2020-07-16

基金项目: 国家重点研发项目(2017YFB0702001); 陕西省科技统筹  
创新工程计划项目(2016KTZDGY-04-03, 2016KTZDGY-  
04-04)

第一作者: 杨 博, 男, 1995 年生, 博士研究生

通讯作者: 单智伟, 男, 1974 年生, 教授, 博士生导师, Email:  
zwshan@mail.xjtu.edu.cn

DOI: 10.7502/j.issn.1674-3962.202006033

要早得多,因而积累了更多的理论、技术以及经验。我国要想打破现状,除了虚心学习、奋起直追,还应把握发展前沿,自主创新,力图换道超车。如今,在原材料领域,高纯原材料制备和应用技术的研究是世界范围科技工作者和产业界的研究前沿与热点<sup>[2-5]</sup>。原因是:①高纯原材料有望为传统材料的提质升级提供新的发展机遇;②高纯材料所表现出的特殊性能常常能催生新的下游应用;③高纯材料的研制需要配套高技术含量的生产和检测装备,能有效助力相关制造产业的同步升级。

因此,为了突破前述怪圈,占领战略制高点,助力中国由制造业大国转变为制造业强国,自主研发高纯原材料及装备不仅是必要的,而且是迫切的。本文以金属镁产业为例,通过介绍镁产业的相关背景,从原镁中的杂质对产业链下游产品的影响等角度,浅析发展高纯原材料及相关装备的重要性。

## 2 原镁产业现状

自20世纪90年代以来,得益于丰富易取的原材料、低廉的劳动力和早期粗放的环保要求,中国通过引进相对简单的真空硅热还原工艺,即皮江法,迅速提升了金属镁的产量,并通过低廉的价格击败了美、加等传统原镁巨头,在2000年成为世界第一大原镁生产国和镁锭出口国,并持续引领全球原镁产量的快速增长(图1)<sup>[1]</sup>。根据中国有色金属工业协会镁业分会(简称“中国镁协”)提供的数据,2019年中国原镁的产量为96.9万吨,约占世界总产量的83.5%,而其中陕西榆林地区所生产的原镁占中国原镁产量的近50%(数据来源:榆林日报<sup>[6]</sup>)。

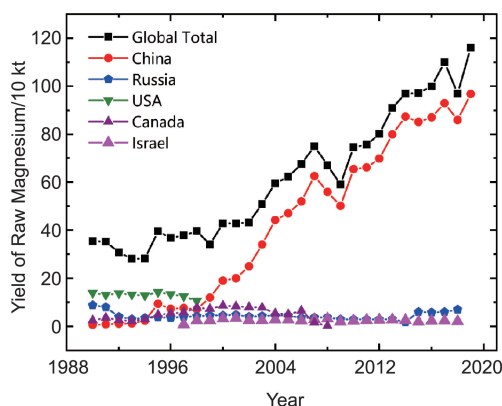


图1 各主要原镁生产国的产量和世界总产量随年度的变化(数据来源:2018年及以来自美国地质勘探局(USGS)<sup>[1]</sup>,2019年数据来自中国镁协)

Fig. 1 Annual global production of raw magnesium and the production of each major source country (data before 2018 was collected from the US Geological Survey (USGS)<sup>[1]</sup>, and data of 2019 was collected from China Magnesium Association)

因此,就原镁而言,有“世界镁业看中国,中国镁业看榆林”的说法。但深入榆林多个企业的调研表明:受限与现有的金属镁生产工艺,原镁虽然量大但品质堪忧,主要问题是纯度相对较低、有害杂质元素种类多且含量波动大。目前市场上绝大部分在售原镁的纯度仅能达到Mg9990级别(即3N级,N是英文数字nine的首字母,3N代表%前面有3个连续的9,下同),只有少量能达到国标Mg9995B(3N5B)的标准,而现行国标中纯度级别更高的Mg9995A、Mg9998和Mg9999则更是凤毛麟角。

随机抽取榆林某龙头镁企近期所生产的3N级镁的成分数据,并将其杂质元素总量及单一元素含量随月份的变化绘制成图(图2),对比发现即使同为3N级镁锭,产品杂质元素总量、各元素含量均随月份呈现出无规律的大幅波动,其中大部分杂质含量的最高值超过了最低值的2倍,个别甚至达到10倍。原镁作为一种初级产品,其纯度低,杂质含量波动大且不可控的问题会被逐级遗传,造成下游产品性能、质量的不稳定。

## 3 原镁中的杂质对下游产品的影响

目前原镁的用途主要可分为两大类<sup>[7]</sup>:一是用于冶金工业,如铝合金添加、钢铁脱硫和海绵钛还原等;二是用于镁合金的生产。二者在2019年的占比分别为64.5%和33%(图3)。

### 3.1 对海绵钛及高纯钛的影响

在冶金还原领域,原镁的纯度对还原产品的质量起着至关重要的作用。以在冶金还原领域原镁消费占比最大的海绵钛生产为例,原镁的纯度直接决定着海绵钛乃至终端钛产品的品质。调研表明,我国是海绵钛生产大国,2018年海绵钛产量约占全世界总产量的40%<sup>[1]</sup>。克劳尔法(基于镁热还原的金属制备工艺)是目前世界范围内唯一能大批量生产海绵钛的生产工艺<sup>[8]</sup>。克劳尔法生产海绵钛的关键流程是“还蒸”工艺,即以金属镁作为还原剂,在约800℃下将四氯化钛中的钛元素置换还原形成海绵钛,同时将生成的氯化镁分批排出反应炉,再在约1000℃下通过真空蒸馏,将过剩的镁和残余的氯化镁与钛坨分离<sup>[9]</sup>。洛阳双瑞万基钛业有限公司是国内最大的海绵钛生产企业之一,根据他们提供的数据,其所用原镁中金属杂质的总量最高可占所产海绵钛中金属杂质总量的46%(图4a);将所产海绵钛中的杂质含量作为纵轴,把原料金属镁中的杂质含量按化学反应方程式进行摩尔当量换算后作为横轴,将所有的金属杂质标识在图4b中,结果发现铝、铁、硅、铬、镍、锰、锌、锑等杂

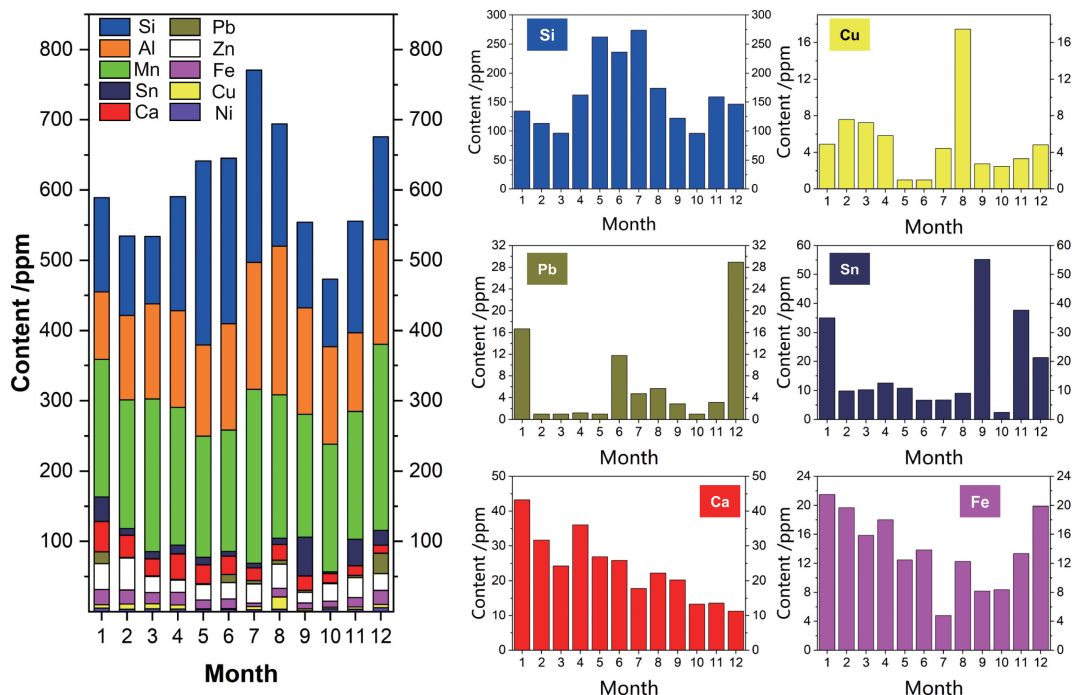


图 2 陕西某龙头镁企业 2018 年 3N 级镁锭中各杂质含量随月份变化图

Fig. 2 Remarkable fluctuation of the impurity content in 3N raw magnesium ingots. The data was acquired from a leading magnesium enterprise in Shaanxi province in 2018

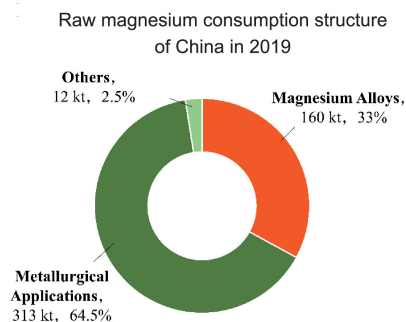


图 3 2019 年中国原镁消费结构 (数据来源: 中国工业信息部原材料司<sup>[7]</sup>)

Fig. 3 Consumption structure of raw magnesium of China in 2019 (Data source: Department of Raw Materials, Ministry of Industry and Information Technology<sup>[7]</sup>)

质元素在海绵钛和金属镁中的含量呈现很强的正相关性 (图 4b), 由此可以推断金属镁中的这些杂质元素大部分都遗传到了海绵钛里。

海绵钛作为中间产品, 通常需要通过进一步的纯化处理才能得到高纯钛。高纯钛是半导体产业的关键原材料<sup>[10]</sup>, 是常用的医用植入材料<sup>[11]</sup>, 也是航空发动机、深海潜水器等所用的高性能钛合金的优质原材料, 属于重要的战略材料。国产普通纯度 (99.8%) 海绵钛售价不足

8 万元/吨 (“中国铁合金在线”平台 2020 年 3 月数据<sup>[12]</sup>), 而 5N 级高纯钛市售价超过 120 万元/吨。但遗憾的是, 尽管我国是海绵钛生产大国, 但长期以来, 高纯钛却主要依赖进口。2014 年, 宁波创润新材料有限公司采用熔盐电解结合真空熔炼的方法制备出国内第一炉 5N 级高纯钛锭, 打破了被动局面。然而, 创润公司目前面临的一大困难在于难以找到能满足其生产要求的海绵钛, 主要是因为杂质含量超标, 尤其是杂质铝的含量经常超过其可处理的极限。超标的原因是析出电位接近于钛的杂质离子 (铝、锰等)<sup>[13, 14]</sup> 容易与钛离子同时在阴极上得电子被还原, 熔盐电解法对这类杂质的去除能力有限。即使随后再次复合高温真空熔炼技术进一步提纯, 铝等杂质元素也会由于易与钛形成稳定的合金而难以去除。根据前文对克劳尔法制备海绵钛的分析, 海绵钛中的铝杂质几乎全部源自于金属镁。因此, 使用高纯原镁作为还原剂, 将解决高纯钛制备所面临的关键难题, 并显著降低后续工艺处理难度。此外, 锆和钍具有独特的中子捕获特性, 是重要的战略核电材料<sup>[15]</sup>。由于和钛在化学性质上的相似性, 高品质锆、钍材料的制备同样需要高纯原镁<sup>[16]</sup>。由此可见, 高纯镁 (4N 级以上) 具有重大战略意义: 突破高纯镁制备这一关键瓶颈, 有望同时推动高纯钛、锆、钍等关键战略材料的制备与发展。

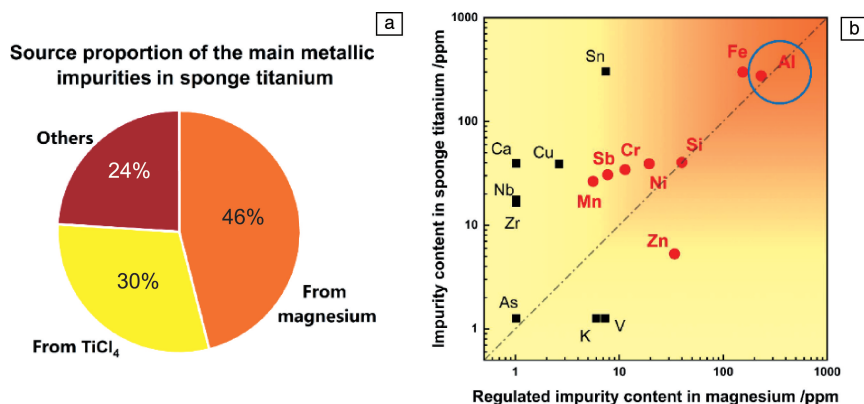


图4 金属镁还原剂与海绵钛产品杂质关联性分析: (a)海绵钛中金属杂质来源占比分析; (b)金属镁中杂质元素与海绵钛中杂质元素之间的关联性分析

Fig. 4 Analysis of the impurity content correlation of magnesium reducing agent and titanium sponge; (a) source of the metallic impurities in titanium sponge; (b) correlation of impurity elements content in magnesium and titanium sponge

### 3.2 对镁合金性能的影响

镁合金因其比强度、比刚度高, 阻尼减震性和电磁屏蔽性强, 生物相容性好, 以及电极电位为负、比容量高等特点, 在交通运输、航空航天、电子工业、生物医用及电池(如高电位牺牲阳极)等领域有着非常诱人的应用前景<sup>[17-27]</sup>。然而, 镁合金的年增长率却远低于预期, 其中一个重要的原因就是它们的性能非常容易受到杂质元素的影响<sup>[28-32]</sup>。现已知普通工业原镁中的杂质元素主要有铝、锰、硅、钙、锌、铁、铜、镍等。研究表明, 铝具有神经毒性<sup>[33]</sup>, 可能引发阿尔茨海默症<sup>[34]</sup>; 高浓度的锌和锰具有神经毒性<sup>[35, 36]</sup>; 镍有强致敏性、致癌性和基因毒性<sup>[37]</sup>。从腐蚀性能的角度来看, 即便是仅含 ppm 量级(质量分数的百万分之一)的铁、铜、镍等, 也会导致镁基材料的耐蚀性大幅降低。这些杂质元素通常具有较高的平衡电极电位, 与镁基体形成微原电池, 导致严重的腐蚀<sup>[38]</sup>。例如, Yang 等 2018 年的研究工作表明, 在有一定含量硅存在的情况下, 含铁 25ppm 的镁比含铁 3ppm 的镁腐蚀速率高 3 个数量级<sup>[39]</sup>。而镁合金作为牺牲阳极被极化时, 其中的高电位杂质会大幅提高阳极析氢量<sup>[40]</sup>, 使金属镁失去的电子不经过外电路保护阴极, 而直接就近在高杂质含量的阳极表面还原并放出氢气, 显著降低电流效率, 进而显著缩短牺牲阳极的寿命。

与此形成鲜明对比的是, 如果能控制好镁合金中杂质的含量, 合金的性能就会得到大幅提升。调研整理的数据表明<sup>[41-43]</sup>, 铁含量低于 50ppm、镍含量低于 20ppm 的“高纯镁合金”的盐雾腐蚀速率不仅比普通镁合金低 1~2 个数量级, 有的甚至比典型的钢铁和铝合金的还低(如图 5 所示), 所以“高纯镁合金”本身是一种耐蚀性很好的材料。美国陶氏化学的 Osborn 等也从大量的牺牲阳极镁合金试验中发现, 控制杂质的镁-铝-锌系牺牲阳极

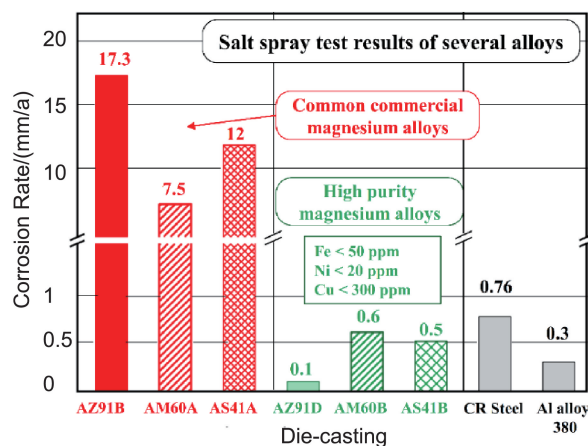


图5 纯度对镁合金腐蚀性能的影响(数据来源: AZ91B、AZ91D、冷轧钢、铝合金等数据参考文献[41], AM60A、AM60B、AS41A、AS41B 等数据参考文献[42, 43]。测试标准统一为 5% NaCl 溶液盐雾腐蚀)

Fig. 5 Effect of purity on the corrosion performance of magnesium alloys (Data sources: AZ91B, AZ91D, cold-rolled steel, aluminum alloy were from Ref. [41], AM60A, AM60B, AS41A, AS41B were from Ref. [42, 43]. All the test were carried out under 5wt% NaCl solution salt spray)

镁合金(铁含量为 10ppm, 镍含量低于 10ppm, 铅含量为 100ppm, 硅含量为 100ppm)比未控制杂质的对照组的比放电电量高一倍以上<sup>[40]</sup>。事实上, 早在 20 世纪 40 年代, Hanawalt 等就在他们的经典文章《Corrosion Studies of Magnesium and its Alloys》<sup>[28]</sup>中指出: “镁合金这种行为(本身极好的耐蚀性)常因其对某些杂质和杂质组合极度敏感而被掩盖”(“This basic behavior(excellent corrosion resistance) is often masked because of the extreme sensitivity of these alloys to certain impurities and combinations of impurities”)。此外, 杂质元素(如铁、锰等)的存在也会对镁合金的显



微组织和力学性能造成较为显著的影响,因为大多数杂质元素倾向于偏聚在晶界上,影响基体的连续性,从而使塑性降低,脆性增加<sup>[44]</sup>。以 AZ91 铸造镁合金为例<sup>[32]</sup>,当铁杂质含量从 240ppm 减少到 9ppm 时,合金的晶粒尺寸由 110 细化至 50  $\mu\text{m}$ ,抗拉强度从 170 增加到 220 MPa,延伸率从 2.8% 提升至 4.5%,综合力学性能得到显著改善。综上所述,严格控制镁合金中杂质含量是保证镁合金具有良好服役性能的前提。因原镁中的杂质往往会遗传到镁合金里,就此而言,原镁的纯度对镁合金性能的优劣有

重要影响。

综上所述,高纯镁不仅是镁合金电极材料、生物医用材料以及大量其它高性能镁合金结构材料广泛应用不可或缺的基石,而且是高纯海绵钛、锆、钎等国家战略金属材料批量制备的前提,有着重要的战略意义和广阔的市场前景(如图 6 所示)。但低成本高纯度镁的稀缺,已经成为当下制约上述多个重要应用领域发展的“卡脖子”问题。因此,尽快突破金属镁杂质含量和成本的互斥瓶颈,不仅是必要的,而是迫切的。

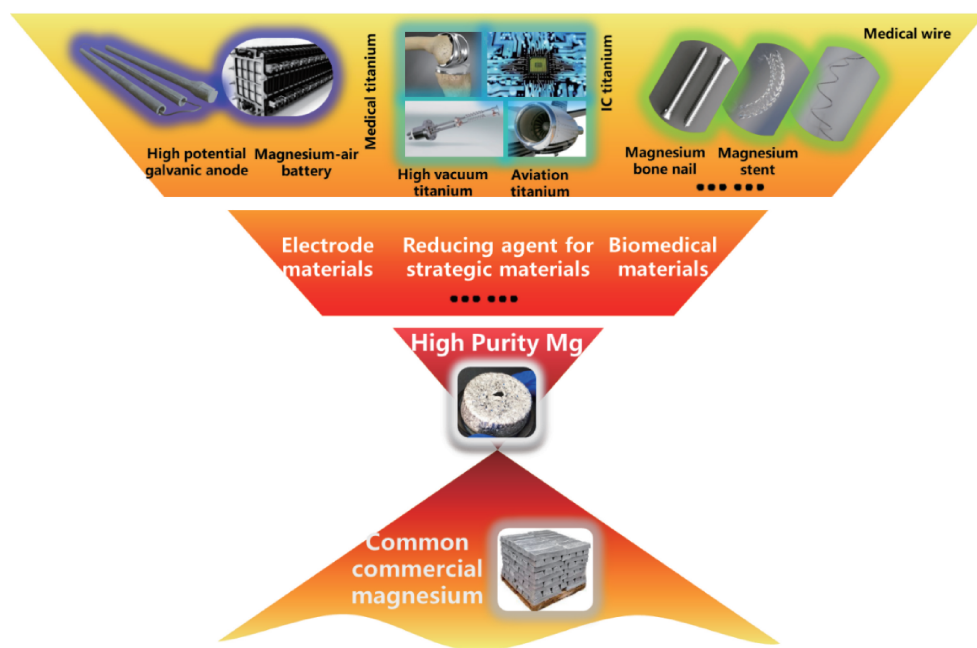


图 6 高纯镁稀缺是制约镁合金应用与推广和其它高纯战略金属国产化的关键瓶颈问题

Fig. 6 The scarcity of high-purity magnesium is a key bottleneck problem that restricts the application and promotion of magnesium alloy and the independent production of other high-purity strategic metals

#### 4 现有金属镁纯化方法的局限性

尽管金属的纯化方法很多,如区域熔炼、电精炼、熔剂精炼、添加助熔剂、沉淀、金属热还原和真空蒸馏等<sup>[3]</sup>,但目前最有效的金属镁纯化方法仅有两种:熔剂精炼法和真空蒸馏法。

##### 4.1 熔剂精炼法

熔剂精炼法是目前应用最广的原镁纯化技术,应用对象主要是硅热法制备的粗镁,几乎所有原镁生产企业都使用该方法对粗镁进行纯化。研究人员对镁精炼剂做了系统研究<sup>[45-47]</sup>,并得出以下结论:主体熔剂只能是部分碱金属和碱土金属的卤化物,工厂最常用的主体熔剂的主要成分为  $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{KCl}$ 、 $\text{CaF}_2$  等。精炼剂除杂主要有以下 3 个特点:① 这些精炼剂对氧化物夹杂( $\text{MgO}$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  等)具有良好的润湿和吸附能力,通过静置共沉淀

可以实现氧化物夹杂与镁熔体的分离;② 金属杂质如钾、钠等能够通过与氯化镁发生置换反应被去除;③ 目前使用的精炼剂不能和锰、镍、铜、锡、铅、锌、铁等金属杂质发生物理化学反应<sup>[45]</sup>,对这些杂质基本没有去除效果。

西安交通大学单智伟研究团队对比分析了粗镁和精炼镁中杂质元素的变化,结果发现熔剂精炼最突出的作用是显著降低了杂质元素钙和铝的含量,但对锰、硅、镍、铜、锡、铅、锌、铁等杂质的去除效果有限(如图 7 所示),特别需要指出的是,精炼后锰、硅、铝 3 种杂质元素的含量仍然远高于国标对 3N5A 级镁的纯度要求。

熔剂精炼法的工作机理决定了它在目前工艺水平下不能批量制备出 3N5A 及以上级别的高纯原镁。而且,目前工业所采用的熔剂精炼法有下面两个缺点:① 精炼剂本身会带来二次污染,在镁熔体中引入氯离子等劣

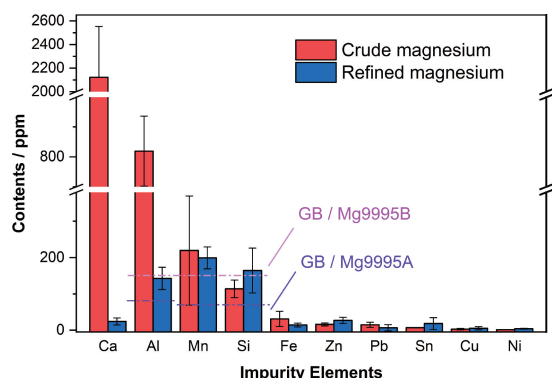


图7 粗镁与熔剂精炼镁中的杂质含量对比

Fig. 7 Comparison of impurity content between crude magnesium and solvent refined magnesium

化材料抗蚀性能的有害杂质; ② 受限于其工作机理, 目前精炼炉的设计容量仅为一吨, 精炼效果依赖于工人的经验, 缺乏可量化的工艺管控判据。上述因素决定了目前的熔剂精炼法不可能稳产、量产杂质可控的高品质原镁。

#### 4.2 真空蒸馏法

真空蒸馏法制备高纯镁的原理是利用镁和杂质元素饱和蒸气压的差别来实现镁与杂质的分离。根据上述原理, 在给定温度下, 饱和蒸气压远小于镁的杂质, 如硅、镍、铁、锡、锰、铜和铅等, 在蒸发过程中大多会留在熔体中, 实现与镁的分离; 而饱和蒸气压大于镁而沸点远低于镁的杂质, 如钾和钠, 可以通过将镁结晶温度设定为高于其结晶温度来实现分离; 最难于分离的是蒸气压以及凝华温度与镁相近的杂质元素, 如锌和钙, 它们会在蒸发过程中随镁蒸气一起逸出, 冷却时又与镁一同冷却, 因此必须寻找其它的方法予以分离。金属镁与杂质元素间的蒸发速率差<sup>[48]</sup>与蒸馏温度密切相关, 蒸馏温度越低, 差值越大, 纯化效果越好, 但同时产率也越低, 对应的成本就越高。

利用真空蒸馏法制备高纯镁有着悠久的历史。早在1978年Revel等<sup>[49]</sup>就已经设计了50 g量级的竖式真空蒸馏装置并制备出了4N8级的镁。1996年, Lam和Marx等<sup>[50]</sup>报道了一种能生产5N级超高纯镁的装置, 并申请了专利。2003年, Tayama和Kimura等<sup>[51]</sup>继续对真空蒸馏装置进行改造, 制造出了最高纯度为5N8(不计入Zn含量)的镁。2017年, 苏黎世理工大学Uggowitzer及合作者<sup>[52]</sup>改进了真空蒸馏法制镁的装置, 让蒸馏所得的镁蒸气冷凝成液体后再进行收集, 该装置解决了传统真空蒸馏法所得结晶镁不够致密及重熔导致的再氧化等问题, 但对多数杂质元素的去除效果相较传统真空蒸馏法没有明显改进。2019年, 德国亚琛工业大学Friedrich研究组

对蒸馏法制备高纯镁进行了回顾和综述<sup>[2]</sup>, 并指出真空蒸馏法是目前唯一可靠的、“经济可行”的高纯镁制备方法。然而, 该方法的原理决定了它具有以下3个局限性:

首先, 收得镁的纯度越高, 蒸发率越低。真空蒸馏法为了实现纯化效果与产率的平衡, 通常将蒸发温度设置为700℃左右<sup>[49-51]</sup>。为了获得更好的纯度, 有的甚至在650℃左右<sup>[48]</sup>。根据物质传输理论的Hertz-Knudsen方程<sup>[53, 54]</sup>, 在真空蒸馏过程中, 蒸发表面的温度决定了物质的蒸发速率。代入镁的相关参数, 计算可得镁蒸发的最大物质通量随蒸发温度的变化趋势, 如图8所示。从图中可以看出, 镁的蒸发速度, 即产率, 随蒸发温度的降低呈指数下降的趋势。

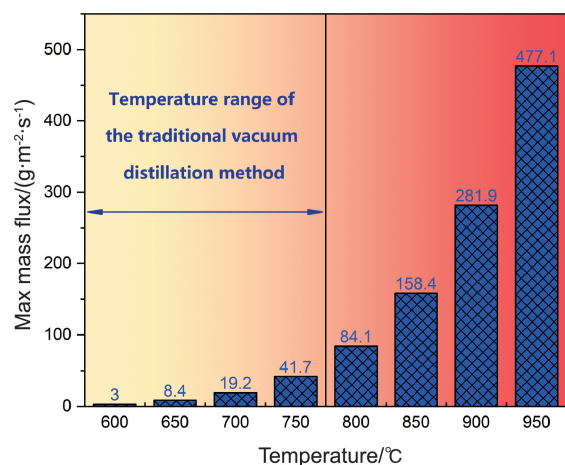


图8 镁从凝聚态至气态的最大物质通量随蒸发表面温度的变化 (根据Hertz-Knudsen方程计算得到的结果)

Fig. 8 The maximum magnesium vapor flux from condensed state as a function of evaporation surface temperature (according to Hertz-Knudsen equation)

其次, 收得镁的纯度越高, 收得率越低。为了将产率提升到可接受的程度, 实际生产所采用的蒸发温度常使得一些高熔点的金属也被蒸发出来。如果仅在一个塔盘上收集, 则纯化效果有限。为了收集到高纯度的镁, 真空蒸馏法通常沿温度梯度设置多重冷凝塔盘。靠近高温端, 常富集铁、铜、锰、铝等杂质, 而靠近低温端则常富集锌、钾、钠等杂质, 真正满足高纯的往往只有中间的1~2级塔盘, 所收得的镁占蒸发原料的比率也较低。以Revel的研究工作为例<sup>[49]</sup>, 4N8级以上高纯镁的收得率不到40%。

第三, 收得镁的纯度越高, 成本越高。单次蒸馏很难将蒸气压与镁较为接近的杂质降到较低水平。为了达到高纯的效果, 常常需要多次蒸馏。而重复蒸馏不仅意味着效率降低、能耗升高, 而且意味着镁的收得率进一步降低, 从而导致成本显著增加。单智伟研究团队曾于

2017 年 4 月从 Goodfellow 公司购买了总重约 300 mg 高纯镁单晶,耗资 5750 元,合人民币 1900 多万元每千克,是市售 3N 级镁价格的一百多万倍,而且高纯镁被西方国家视为重要军事战略资源,购买时需要办理出口许可文件,签订用户非军工声明协议等,属于典型的“卡脖子”问题。

综上所述,无论是工厂普遍采用的熔剂精炼法,还是目前的真空蒸馏法都有明显的技术瓶颈,无法满足镁产业对高纯原镁的需求。熔剂精炼法的优点是可实现原镁的大批量纯化,缺点是只能生产普通原镁;真空蒸馏法的优点是能够制备出高品质原镁,甚至是纯度高达 5N 级以上的超高纯镁,缺点是制备效率较低、成本极高,在产量上仅能满足少量客户的需求,在价格上超出了绝大部分客户的承受能力,极大地限制了其商业化应用。因此,亟需从原理出发,寻找能够低成本、大批量生产高纯镁的新方法。

## 5 国家对高纯镁研发的重视度亟待提升

显而易见,新型高纯镁生产技术的研发亟需高水平研究队伍。然而,调研表明,目前几乎所有原镁生产企

业都没有成建制的研发队伍,也缺乏为提升产品质量而投入研发的积极性。如果将整个金属镁的产业链分为如下 4 个环节:① 原镁生产,② 合金设计和制备加工,③ 性能测试与分析表征,④ 功能开发与应用,调研表明,国家相关部委绝大部分的资金投入和研发力量都集中在②~④,对①的立项极少,对原镁领域共性基础研究的支持几乎可以忽略不计。如图 9 所示,“十五”以来,国家自然科学基金委对镁相关研究的累计支持资金超过 2.4 亿元,其中对环节②~④的支持占比 97.4%,而环节①仅占 2.6%(图 9 左)。最近 4 年(2016 年~2019 年,图 9 右),在中下游的相关研究支持力度大幅上升的同时,原镁冶炼方向却愈发冷门,资助金额占比下降至 0.3%。在每年总额近 4000 万的与镁相关的新项目里,仅在 2016 和 2017 年各有 1 项青年基金,2018 和 2019 年没有检索到相关资助项目。尽管我国是绝对的原镁生产大国,但截至目前,却没有开发出能够规模化生产、杂质可控、质量稳定的高纯原镁生产工艺,这与基础研究的严重匮乏密切相关。以上事实说明,在镁产业的源头,亟需国家层面的重视,以研发资金投入引导高水平研究团队的深度介入。

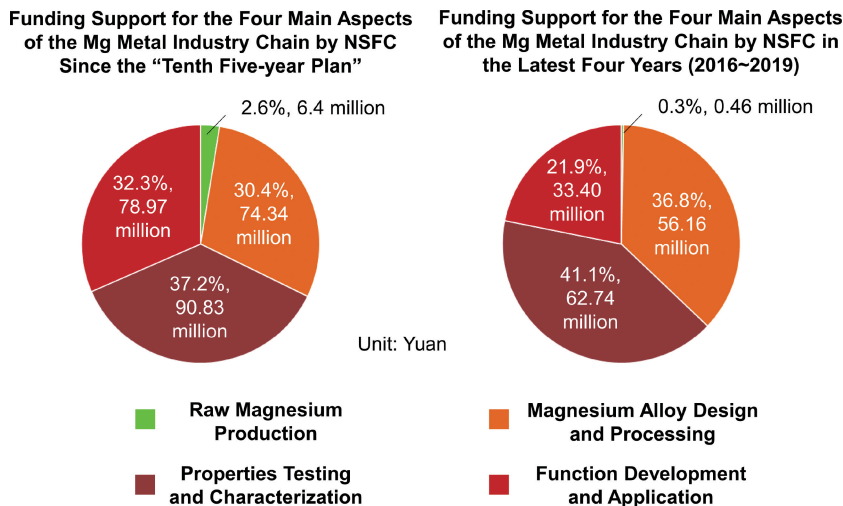


图 9 金属镁产业链 4 个主要环节“十五”以来(左)和近 4 年来(右)获得国家自然科学基金委的支持

Fig. 9 Funding support for the four main aspects of the magnesium metal industry chain by National Natural Science Foundation of China since the “Tenth Five-Year Plan” (left) and in the latest 4 years (right)

值得注意的是,单智伟研究团队在对原镁产业现状深入调研的基础上,结合对现有镁纯化方法优缺点的全面分析,经过多年研究,提出了气态纯化的新思路,有望从根本上打破金属镁杂质含量与价格互斥的瓶颈。目前已经实现了实验室百克级小试 4N6 级(扣除 73 种杂质元素)高纯镁制备和 30 公斤级 4N 高纯镁制备。该成果的进一步研究和推广,有望在助力我国原镁冶炼工艺转型

升级的同时,提高我国原镁产业的国际竞争力,并产生显著的经济效益和社会效益。

## 6 结语与展望

成千上万种材料共同构筑了我们生存和发展的物质空间。我国原镁产业所面临的矛盾与机遇,从某种意义上讲,也是我国庞大的原材料工业所面临的共性问题。



“大而不强，大而不精”，依然是制约着我国迈向制造业强国的瓶颈问题，在高端原材料方面依然有着被西方发达国家随时“断供”的风险。但所谓临危而见机，“贸易战”的大背景下，我国原材料行业面临着由“大而不强”变成“大而且强”的宝贵机遇。值得庆幸的是，无论是国家层面，还是企业和相关的人员，都已经逐渐认识到高纯原材料的重要性，并分别从政策、资金和重点研发方向上给予高纯原材料及相关装备的研发以前所未有的重视。相信通过政、企、学、研、用的通力合作，尖端高纯原材料及其相关装备必将步入发展的快车道，进而加速我国原材料的提质升级，并最终使我国的原材料产业成为复杂国际环境下的一个非对称战略竞争优势。

**致谢：**感谢国家重点研发计划项目(2017YFB0702001)、陕西省科技统筹创新工程计划项目(2016KTZDGY-04-03, 2016KTZDGY-04-04)的资助；感谢国科镁业科技(河南)有限公司、陕西天宇镁业集团有限公司、榆林市天龙镁业有限责任公司、府谷京府煤化有限责任公司、洛阳双瑞万基钛业有限公司、宁波创润新材料有限公司等对研究团队调研的大力支持；感谢西安交通大学的郭朝维、王悦存、张鹏、张朋诚、任颖、范传伟、程晓华、王安、毛路遥、郑芮、李峒峰、张莹洁、刘飞、李姣、张博、张天琦等在资料检索、数据采集处理和文章修改等方面提供的帮助。

## 参考文献 References

- BERNHARDT D, REILLY II J F. Mineral Commodity Summaries 2020 [R]. Reston, Virginia: Geological Survey, 2020.
- MOHAMED S, FRIEDRICH S, FRIEDRICH B, *et al.* Metals [J], 2019, 9(1): 85.
- 郭学益, 田庆华. 高纯金属材料[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2010.  
GUO X Y, TIAN Q H. High-Pure Metallic Materials [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2010.
- KONONOV A, KUZNETSOV S, POLYAKOV E, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 1995, 218(2): 173-176.
- ZHANG X, FRIEDRICH S, FRIEDRICH B, *et al.* Journal of Materials Research and Technology [J], 2020, 9(3): 4386-4398.
- 榆林日报. 榆林市镁产品上线交易启动[EB/OL]. (2002-04-03) [2020-08-08]. [https://www.cnfeol.com/haimiantai/p\\_1643234.aspx](https://www.cnfeol.com/haimiantai/p_1643234.aspx). <http://m.cnwest.com/yulin/a/2020/04/30/18709753.html>.  
Yulin Daily. The Opening of the Magnesium Product Online Trading [EB/OL]. (2002-04-03) [2020-08-08]. [https://www.cnfeol.com/haimiantai/p\\_1643234.aspx](https://www.cnfeol.com/haimiantai/p_1643234.aspx). <http://m.cnwest.com/yulin/a/2020/04/30/18709753.html>.
- 中国工业与信息部原材料司. 2019年镁行业运行情况[EB/OL]. (2020-03-11) [2020-03-16]. <http://www.miit.gov.cn/n1146312/n1146904/n1648356/n1648358/c7812344/content.html>.
- HYODO T, ICHIHASHI H. Establishment of the Manufacturing Technology of 5N Super Purity Titanium Billets by Kroll Process [C]//LU-ETJERING G, ALBRECHT J. The 10<sup>th</sup> World Conference on Titanium. Hamburg: The Institute of Materials Press, 2003: 141-147.
- EARLAM, MATTHEW R. Chapter 6-The Kroll Process and Production of Titanium Sponge [M]// FANG Z Z, FROES F H, ZHANG Y. Extractive Metallurgy of Titanium. Cambridge, Massachusetts: Elsevier, 2020: 97-112.
- 李哲, 郭让民. 钛工业进展[J], 1997, 3: 8-11.  
LI Z, GUO R M. Progress of Titanium Industry [J], 1997, 3: 8-11.
- 刘正红, 陈志强. 稀有金属快报[J], 2008, 27(2): 1-8.  
LIU Z H, CHEN Z Q. Rare Metals Letters [J], 2008, 27(2): 1-8.
- 中国铁合金在线. 3月16日全国主要地区海绵钛价格[EB/OL]. (2002-03-16) [2020-03-16]. [https://www.cnfeol.com/haimiantai/p\\_1643234.aspx](https://www.cnfeol.com/haimiantai/p_1643234.aspx).  
China Ferroalloy Online. Sponge Titanium Prices in Major Regions of the Country on March 16 [EB/OL]. (2002-03-16) [2020-03-16]. [https://www.cnfeol.com/haimiantai/p\\_1643234.aspx](https://www.cnfeol.com/haimiantai/p_1643234.aspx).
- WENG Q G, LI R D, YUAN T C, *et al.* Materials Research Innovations [J], 2013, 17(6): 396-402.
- SONG J, WANG Q, HU G, *et al.* International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials [J], 2014, 21(7): 660-665.
- 魏占海, 王力军, 熊炳昆. 稀有金属快报[J], 2007, 26(1): 10-13.  
WEI Z H, WANG L J, XIONG B K. Rare Metals Letters [J], 2007, 26(1): 10-13.
- BOBROV Y P, VIRICH V D, VYUGOV P M, *et al.* Problems of Atomic Science and Technology [J], 2016, 1(101): 17-20.
- 蒋斌, 刘文君, 董含武, 等. 航空材料学报[J], 2018, 38(4): 10-25.  
JIANG B, LIU W J, DONG H W, *et al.* Journal of Aeronautical Materials [J], 2018, 38(4): 10-25.
- PAN H, REN Y, FU H, *et al.* Journal of Alloys and Compounds [J], 2016, 663: 321-331.
- WANG X J, XU D K, WU R Z, *et al.* Journal of Materials Science & Technology [J], 2018, 34(2): 245-247.
- 吴国华, 陈玉狮, 丁文江. 载人航天[J], 2016, 22(03): 281-292.  
WU G H, CHEN Y S, DING W J. Manned Spaceflight [J], 2016, 22(03): 281-292.
- KIM J G, JOO J H, KOO S J. Journal of Materials Science Letters [J], 2000, 19: 477-479.
- YAN L, SONG G L, ZHENG D. Corrosion Science [J], 2019, 155: 13-28.
- 冯艳, 王日初, 彭超群. 中国有色金属学报[J], 2011, 21(2): 259-267.  
FENG Y, WANG R C, PENG C Q. Transactions of Nonferrous Metals



- Society of China[J], 2011, 21(2): 259–267.
- [24] WANG N, WANG R, PENG C, *et al.* Electrochimica Acta[J], 2014, 149: 193–205.
- [25] 袁广银, 牛佳林. 金属学报[J], 2017, 53(10): 1168–1180.  
YUAN G Y, NIU J L. Acta Metallurgica Sinica[J], 2017, 53(10): 1168–1180.
- [26] LI Z, GU X, LOU S, *et al.* Biomaterials[J], 2008, 29(10): 1329–1344.
- [27] NAGELS J, STOKDIJK M, ROZING P M. Journal of Shoulder and Elbow Surgery[J], 2003, 12(1): 35–39.
- [28] HANAWALT J D, NELSON C E, PELOUBET J A. Transaction of American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers[J], 1942, 147: 273–299.
- [29] INOUE M, IWAI M, MATUZAWA K, *et al.* Journal of Japan Institute of Light Metals[J], 1998, 48(6): 257–262.
- [30] HOFSTETTER J, MARTINELLI E, WEINBERG A M, *et al.* Corrosion Science[J], 2015, 91: 29–36.
- [31] HOFSTETTER J, MARTINELLI E, POGATSCHER S, *et al.* Acta Biomaterialia[J], 2015, 23: 347–353.
- [32] GAO H, WU G, DING W, *et al.* Materials Science and Engineering: A[J], 2004, 368(1/2): 311–317.
- [33] EL-RAHMAN S S. Pharmacological Research[J], 2003, 47(3): 189–194.
- [34] FERREIRA P C, PIAI K D A, TAKAYANAGUI A M M, *et al.* Revista Latino-Americana De Enfermagem[J], 2008, 16(1): 151–157.
- [35] BOCK N A, PAIVA F F, NASCIMENTO G C, *et al.* Brain Research[J], 2008, 1198: 160–170.
- [36] POST J I, EIBL J K, ROSS G M. Amyotrophic Lateral Sclerosis[J], 2008, 9(3): 149–155.
- [37] MAGAYE R, GU Y, WANG Y, *et al.* Journal of Molecular Histology[J], 2016, 47(3): 273–286.
- [38] SONG G L. Corrosion of Magnesium Alloys[M]. Sawston, Cambridge: Woodhead Publishing, 2011.
- [39] YANG L, LIU G, MA L, *et al.* Corrosion Science[J], 2018, 139: 421–429.
- [40] OSBORN O, ROBINSON H A. Corrosion[J], 1952, 8(4): 114–129.
- [41] FRIEDRICH H E, MORDIKE B L. Magnesium technology[M]. Heidelberg: Springer-Verlag, 2006.
- [42] BURT V. Corrosion in the Petrochemical Industry, Second Edition[M]. Ohio: ASM International, 2015.
- [43] CHARLES M. Engineering Properties of Magnesium Alloys[M]. Ohio: ASM International, 2017.
- [44] 陈先华, 王敬丰, 汤爱涛, 等. 材料导报[J], 2010, 24(2A): 37–41.  
CHEN X H, WANG J F, TANG A T, *et al.* Materials Reports[J], 2010, 24(2A): 37–41.
- [45] 徐日瑶, 诸天柏. 轻金属[J], 1994(6): 38–42.  
XU R Y, ZHU T B. Light Metals[J], 1994(6): 38–42.
- [46] 徐日瑶, 诸天柏. 轻金属[J], 1994(7): 39–43.  
XU R Y, ZHU T B. Light Metals[J], 1994(7): 39–43.
- [47] 徐日瑶, 诸天柏. 轻金属[J], 1994(8): 37–40.  
XU R Y, ZHU T B. Light Metals[J], 1994(8): 37–40.
- [48] WANG Y C, TIAN Y, QU T, *et al.* Materials Science Forum[J], 2014, 788: 52–57.
- [49] REVEL G, PASTOL J L, ROUCHAUD J C, *et al.* Metallurgical and Materials Transactions: B[J], 1978, 9(4): 665–672.
- [50] LAM R K F, MARX D R. Ultra High Purity Magnesium Vacuum Distillation Purification Method: US5582630A [P/OL]. 1996–12–10 [2020–03–16]. <https://patents.google.com/patent/US5582630A/en>
- [51] TAYAMA K, KIMURA S. High Purity Metal: US20040166016A1 [P/OL]. 2004–08–26 [2020–03–16]. <https://patents.google.com/patent/US20040166016A1/en?q=High+Purity+Metal%2c+US20040166016A1>
- [52] WEGMANN C, LÖFFLER J, UGGOWITZER P J, *et al.* Process and Apparatus for Vacuum Distillation of High-Purity Magnesium: US9677151B2 [P/OL]. 2017–06–13 [2020–03–16]. <https://patents.google.com/patent/US9677151B2/en?q=US9677151B2>
- [53] SAFARIAN J, ENGH T A. Metallurgical and Materials Transactions: A[J], 2013, 44(2): 747–753.
- [54] DUSHMAN S, LAFFERTY J M. Scientific Foundations of Vacuum Technique[M]. New York: Wiley, 1962.

(编辑 吴 锐)