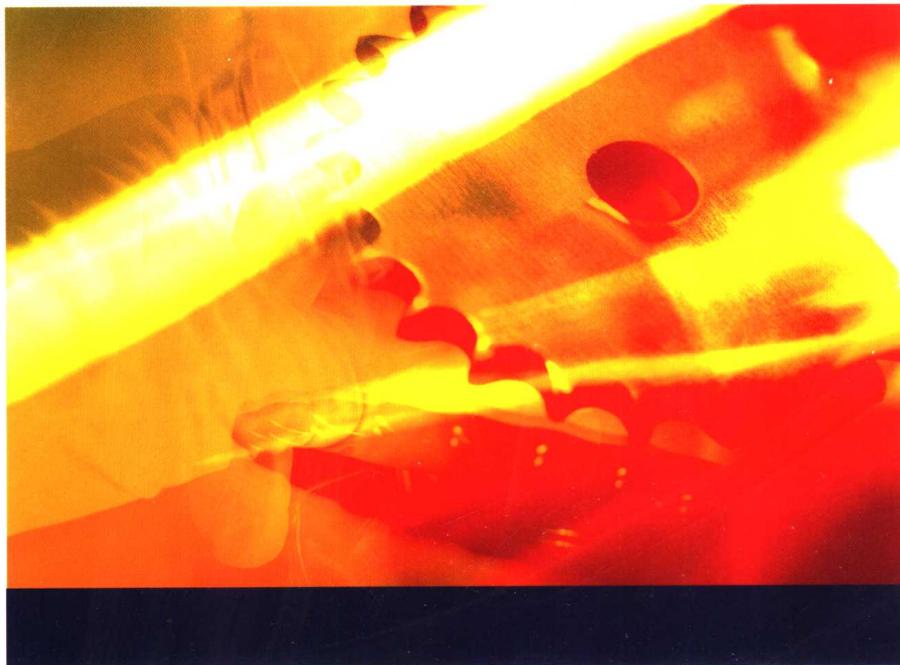


许并社 李明照 编著

镁冶炼与镁合金 熔炼工艺



Chemical Industry Press



化学工业出版社
材料科学与工程出版中心

镁冶炼与镁合金熔炼工艺

许并社 李明照 编著



化 学 工 业 出 版 社
材料科学与工程出版中心

· 北京 ·

(京)新登字039号

图书在版编目(CIP)数据

镁冶炼与镁合金熔炼工艺/许并社，李明照编著。
北京：化学工业出版社，2005.9
ISBN 7-5025-7659-2

I. 镁… II. ①许… ②李… III. ①镁-有色金属治
金②镁合金-熔炼 IV. TF822

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2005) 第 109383 号

镁冶炼与镁合金熔炼工艺

许并社 李明照 编著

责任编辑：丁尚林

责任校对：郑 捷

封面设计：潘 虹

*

化 学 工 业 出 版 社 出 版 发 行
材 料 科 学 与 工 程 出 版 中 心
(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码100029)

购书咨询：(010)64982530

(010)64918013

购书传真：(010)64982630

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销
北京永鑫印刷有限责任公司印刷

三河市东柳装订厂装订

开本 787mm×1092mm 1/16 印张 14 1/4 字数 339 千字

2006年1月第1版 2006年1月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-7659-2

定 价：35.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者，本社发行部负责退换

内 容 提 要

本书分上下两篇，上篇系统地介绍镁及镁合金在汽车、航空航天、电子电器、军工、化工等领域的应用情况；硅热法和电解法炼镁的生产工艺、基本原理、设备及实际操作、粗镁的精炼等；下篇详尽地介绍镁合金熔炼的基本原理；镁合金生产用设备及安全技术与操作；镁合金的生产工艺流程；镁合金生产过程防氧化及燃烧的方法；镁合金熔体的净化与变质处理；镁合金的浇注方法及工艺；镁合金的质量控制和常见缺陷及防止方法及镁合金废料的回收与再利用等。

该书联系了镁及镁合金生产的实际情况，非常具体地总结了从原镁到商品镁合金生产过程中各个环节的技术内容。可作为从事镁及镁合金研发、生产的指导用书，更适合于作为工厂技术人员的培训用书。

目 录

上篇 镁冶炼工艺

第1章 概论	3
1.1 国内外镁工业	3
1.1.1 镁的发展阶段	3
1.1.2 世界镁工业	4
1.1.3 中国镁工业	4
1.1.4 中国镁工业现有的优势	5
1.2 镁矿资源	6
1.3 镁及镁合金的应用	8
1.3.1 镁的应用	8
1.3.2 镁合金的应用	8
参考文献	11
第2章 硅热还原法	12
2.1 硅热法炼镁的工艺流程及原理	12
2.1.1 概述	12
2.1.2 硅热法炼镁的工艺流程	12
2.1.3 硅热法炼镁的基本原理	13
2.2 煅烧白云石制取煅白	15
2.2.1 白云石的分解与煅白的质量	15
2.2.2 影响煅白质量的因素	17
2.2.3 煅烧回转窑及其操作	19
2.2.4 其他煅烧设备	21
2.3 还原炉料的准备	21
2.3.1 还原剂的选择	21
2.3.2 添加剂的选择	22
2.3.3 煅白、萤石及硅铁的配料	23
2.3.4 煅白、萤石及硅铁的磨粉工艺和设备	25
2.3.5 炉料的制团工艺及设备	26
2.4 镁的真空热还原	28
2.4.1 硅热还原法的特点	28
2.4.2 真空热还原过程的特点	28

2.4.3 各种因素对还原过程的影响	29
2.4.4 还原罐	31
2.4.5 燃气或燃煤还原炉及生产实践	32
2.4.6 燃气或燃煤还原炉抽真空设施	36
2.4.7 半连续和连续生产真空还原炉	37
2.5 镁蒸气的冷凝与结晶	39
2.6 硅热法炼镁中的安全环保问题	40
2.7 硅热法炼镁新工艺	40
参考文献	41
第3章 电解法炼镁	43
3.1 电解法炼镁的工艺流程	43
3.1.1 概述	43
3.1.2 各种炼镁工艺流程	43
3.2 氯化镁的制备方法	47
3.2.1 道屋法	47
3.2.2 阿玛克斯法	47
3.2.3 氧化镁氯化法	47
3.2.4 诺斯克法	47
3.3 水氯镁石 ($MgCl_2 \cdot 6H_2O$) 制备氯化镁	48
3.3.1 氯化镁水合物脱水的基本原理	48
3.3.2 氯化镁水合物脱水与水解的相图	49
3.3.3 水氯镁石的一次脱水	50
3.3.4 水氯镁石的二次脱水	51
3.4 菱镁矿 (氧化镁) 氯化制备氯化镁	53
3.4.1 氧化镁氯化的基本原理	53
3.4.2 氧化镁的制备及氯化设备	55
3.4.3 影响氧化镁氯化的因素	56
3.4.4 氧化镁的氯化工艺	60
3.5 电解质	62
3.5.1 电解质的组成	62
3.5.2 电解质的性质	62
3.5.3 电解质组成对电解过程的影响	65
3.5.4 电解质中杂质对电解过程的影响	66
3.6 镁的电解	67
3.6.1 镁电解的电流效率及影响因素	67
3.6.2 镁电解中的电能消耗	69
3.6.3 镁电解用的电解槽	70
3.6.4 镁电解工艺	73

参考文献	76
第4章 粗镁精炼与镁锭的表面处理	77
4.1 粗镁精炼的工艺流程	77
4.1.1 粗镁精炼概述	77
4.1.2 粗镁精炼的工艺流程	78
4.2 结晶镁	78
4.2.1 结晶镁的化学组成及质量等级	78
4.2.2 结晶镁中杂质的来源及分布情况	78
4.2.3 结晶镁除杂方法	79
4.3 结晶镁的熔剂精炼法	81
4.3.1 对熔剂的要求及熔剂组成	81
4.3.2 熔剂精炼的操作	82
4.3.3 熔剂精炼的设备	82
4.4 其他精炼方法	84
4.4.1 添加剂深度精炼	84
4.4.2 升华精炼	84
4.4.3 感应精炼炉精炼	85
4.5 浇注镁锭的工艺及设备	85
4.5.1 影响镁锭浇注的因素	85
4.5.2 连续铸锭机	86
4.6 镁锭的表面处理	86
4.6.1 镁锭腐蚀的原因	86
4.6.2 镁锭表面的处理方法	86
参考文献	87

下篇 镁合金熔炼工艺

第5章 镁合金的牌号、分类及性能	91
5.1 镁合金的牌号	91
5.1.1 美国牌号	91
5.1.2 中国牌号	92
5.1.3 前苏联牌号	93
5.1.4 其他牌号及部分镁合金相近牌号对照	93
5.2 镁合金的分类	94
5.2.1 化学成分	95
5.2.2 成形工艺	95
5.2.3 是否含锆	95
5.3 镁合金的性能	96
5.3.1 铸造镁合金的性能及特点	96

5.3.2 变形镁合金的性能及特点	98
参考文献	99
第6章 镁合金熔炼的基本原理	101
6.1 镁的合金化	101
6.1.1 镁的合金化特点	101
6.1.2 镁的合金化强化原理	102
6.1.3 镁合金中合金元素对组织和性能的影响	105
6.2 镁合金系及相图	107
6.2.1 Mg-Al二元系相图	108
6.2.2 Mg-Zn二元系相图	109
6.2.3 Mg-Mn二元系相图	110
6.2.4 Mg-Li二元系相图	111
6.2.5 Mg-RE系合金	112
6.2.6 其他合金相图	114
6.3 镁合金的一些物理化学特性	115
6.3.1 镁与氧的作用	115
6.3.2 镁与氢的相互作用	117
6.3.3 镁与氮的相互作用	118
6.3.4 镁与硫及 SO ₂ 的相互作用	118
6.3.5 氯气与镁及其合金组元的作用	118
6.3.6 镁与 B ₂ O ₃ 的作用	119
6.3.7 镁与水的作用	119
参考文献	119
第7章 镁合金生产前的准备工作	121
7.1 各种工具及材料的准备	121
7.1.1 生产镁合金用工具的准备	121
7.1.2 坩埚的准备	121
7.1.3 涂料的准备	123
7.1.4 炉料及熔炼用辅助材料的准备	123
7.2 配料	125
7.2.1 用粗镁或镁锭生产镁合金的配料操作注意事项	125
7.2.2 生产镁合金各金属加入量的计算	125
7.2.3 熔剂的选用及用量	128
7.2.4 用坩埚炉熔炼 Mg-Al系合金的操作与步骤	128
7.2.5 各种铸造镁合金的推荐配料成分	129
7.3 中间合金的制备	130
7.3.1 中间合金的成分	130
7.3.2 各种中间合金的制备方法	130
参考文献	132

第 8 章 镁合金生产用设备及安全技术与操作	133
8.1 镁合金的熔炼设备	133
8.1.1 反射炉	133
8.1.2 坩埚炉	134
8.1.3 工频感应炉	135
8.1.4 双室和三室熔化炉	137
8.2 镁合金的浇注设备	137
8.2.1 气体保护半连续浇注机	137
8.2.2 浇注镁合金锭用结晶槽和漏斗	138
8.2.3 其他常用浇注工具	139
8.3 电气控制系统	141
8.3.1 熔化及保温控制系统	141
8.3.2 混合保护气体切换流程	141
8.4 镁合金生产的安全技术与操作	142
8.4.1 镁合金发生燃烧和爆炸的化学反应机理	142
8.4.2 镁合金生产的安全技术	143
8.4.3 镁合金生产的安全操作条例	145
参考文献	145
第 9 章 镁合金生产工艺	146
9.1 镁合金生产工艺概要	146
9.1.1 镁合金生产工艺的特点	146
9.1.2 镁合金的生产技术	147
9.2 镁合金的生产工艺流程	148
9.2.1 熔剂保护镁合金的生产工艺流程	148
9.2.2 气体保护镁合金的生产工艺流程	148
9.3 反射炉熔炼镁合金工艺	149
9.4 坩埚炉熔炼镁合金工艺	152
9.5 熔剂法熔炼 ZM-5 合金的工艺	153
9.6 无熔剂法熔炼 ZM-5 合金的工艺（用 SF ₆ 混合气体作保护性气体）	154
9.7 AZ91 镁合金熔炼的工艺	155
9.8 镁合金生产中需控制的重要环节	156
9.9 两种特殊元素的加入方法	157
9.10 废料复熔工艺	157
参考文献	158
第 10 章 镁合金生产过程防氧化及燃烧的方法	159
10.1 概述	159
10.2 熔剂保护法	159
10.2.1 熔剂的作用	159
10.2.2 对熔剂的要求	160

10.2.3 配制熔剂用盐类的性质	160
10.2.4 常用熔剂的成分和性能	162
10.2.5 熔剂的配制工艺	164
10.2.6 传统熔剂的不足之处	165
10.2.7 新型无公害熔剂	166
10.3 气体保护法	166
10.3.1 气体保护机理	166
10.3.2 SF ₆ 气体的基本性质及 SF ₆ 与 Mg 之间的反应	167
10.3.3 SF ₆ 混合气体的保护气氛	168
10.3.4 采用 SF ₆ 气体保护须注意的问题	170
10.3.5 SF ₆ 气体的混合装置简图	171
10.3.6 减少 SF ₆ 用量的具体措施	171
10.3.7 气体保护与熔剂保护的比较	173
10.4 合金化阻燃保护法	173
参考文献	174
第 11 章 镁合金熔体的净化与变质处理	176
11.1 镁合金熔体的净化处理	176
11.1.1 除气	176
11.1.2 除夹杂物	177
11.2 镁合金的变质原理及常用的变质剂	179
11.2.1 镁合金的变质原理	179
11.2.2 常用的变质剂	179
11.3 Mg-Al 系合金的变质处理	180
11.3.1 过热变质法	180
11.3.2 加碳变质法	180
11.4 Mg-Zn、Mg-RE 系合金的变质处理	182
11.4.1 加锆细化晶粒	182
11.4.2 锆的加入方法	183
11.5 其他合金系的变质处理	184
11.6 电磁搅动镁合金液穴熔体细化晶粒	185
11.7 其他镁合金晶粒细化的工艺	187
11.7.1 半固态成形细化晶粒工艺	187
11.7.2 铸锭变形处理工艺	187
11.7.3 铸造粉末冶金成形工艺	188
参考文献	188
第 12 章 镁合金的浇注	190
12.1 镁合金浇注的特点及方法	190
12.1.1 镁合金浇注的主要特点	190
12.1.2 镁合金浇注时应采取的措施	190

12.1.3 半连续浇注镁合金锭前的准备	191
12.2 镁合金的浇注工艺制度	191
12.3 镁合金的浇注方法	194
12.3.1 用浇包舀取合金熔体的浇注	194
12.3.2 有挡板坩埚的浇注	195
12.4 浇注过程中镁合金熔体的保护	195
参考文献	196
第 13 章 镁合金的质量控制和常见缺陷及防止方法	198
13.1 质量控制内容和检测方法	198
13.1.1 影响镁合金质量的因素	198
13.1.2 镁合金化学成分及夹杂物的检测方法	199
13.2 镁合金中常见的缺陷及防止方法	202
13.2.1 镁合金的裂纹倾向性	202
13.2.2 镁合金锭及铸件的偏析	204
13.2.3 镁合金锭及铸件的冷隔	206
13.2.4 镁合金锭及铸件的夹杂	206
13.2.5 镁合金铸件的疏松和缩孔	207
13.2.6 镁合金锭中带状气孔	208
13.2.7 镁合金锭中金属间化合物	208
参考文献	209
第 14 章 镁合金废料的回收与再利用	210
14.1 镁合金再生概述	210
14.2 镁合金废料的分类	210
14.2.1 压铸废料和机加工废料	211
14.2.2 报废的镁合金零部件	212
14.3 镁合金废料的回收工艺	212
14.4 镁合金废料的回收方式	213
14.4.1 厂内回收	213
14.4.2 厂外回收	213
14.4.3 废旧汽车上镁合金零部件的回收	213
14.5 镁合金废料的前期处理	214
14.6 镁合金废料的熔炼方法	215
14.6.1 镁切屑的重炼工艺	215
14.6.2 镁切屑真空蒸馏法	216
14.6.3 熔剂法	216
14.6.4 无熔剂法	218
14.7 镁合金废料在熔炼中的质量控制	218
14.7.1 降低镁合金中铁的含量	218
14.7.2 降低镁合金中非金属杂质的含量	220

14.7.3 预防外来杂质.....	220
14.8 再生镁合金的质量要求及检测.....	221
14.8.1 再生镁合金的质量要求及检测项目.....	221
14.8.2 再生镁合金的检测方法.....	221
14.9 再生镁合金的未来.....	222
参考文献.....	222

上 篇

镁冶炼工艺

第1章 概 论

1.1 国内外镁工业

1.1.1 镁的发展阶段

1755 年人类发现了镁的化合物，镁作为有使用价值的材料始于 1808 年，直到 1886 年在德国首先开始应用于工业领域，1909 年在德国法兰克福国际航空展览会上，首先出现了用镁合金所铸的构件。1916 年美国 DOW 化学公司开始生产工业化电解镁，1927 年世界上出现高强度镁合金。

金属镁从发展到现在经历了 197 年的历史（即 1808~2005 年），工业生产的年代已有 119 年（1886~2005 年）的历史，在这 119 年中镁的发展可分为三个阶段。

第一阶段——化学法

19 世纪初（1808 年）英国科学家 H. 戴维从氧化镁中分离出了镁。1929 年法国科学家 A. 布凸用钾或钠的蒸气作用于熔融氯化镁得到了金属镁。到了 19 世纪 60 年代，英国和美国才开始用化学法得到了多一点的镁。此阶段经历了 78 年（1808~1886 年），但没有形成工业生产的规模。

第二阶段——熔盐电解法

1830 年英国科学家 M. 法拉第首先用电解熔融氯化镁的方法制得了纯镁。1852 年 P. 本生在实验室范围内对此法进行了较详细的研究，直到 1886 年在德国开始镁的工业生产。1886 年以后，镁的需求量增加，1909 年由于“电子”镁基合金（作结构材料）的发明和使用，对镁生产的发展产生了重大的影响，才奠定了电解氯化镁作为工业生产镁的方法。电解法为当今具有先进水平的工艺方法。

第三阶段——热还原法

由于镁的需求量越来越大，光靠电解法生产不能满足镁的需求，所以许多科学家在化学法的基础上，研究了热还原法炼镁。氧化镁真空热还原法炼镁是 1913 年开始的，到现在已有 82 年的历史。第一次用硅作还原剂还原氧化镁是 1924 年由 Л. X. 安吉平和 A. Φ. 阿拉贝舍夫实现的。1932 年安吉平、阿拉贝舍夫用铝硅合金作还原剂还原氧化镁。1941 年加拿大 Toronto 大学教授 L. M. 皮江在渥太华建立了一个以硅铁还原煅烧白云石炼镁的试验工厂，并获得了成功。1942 年加拿大政府在哈雷白云石矿建立了一个年产 5000t 金属镁的硅热法炼镁厂。皮江法炼镁成为工业炼镁的第二大方法。

第二次世界大战以后，1947 年法国着手研究了连续生产的硅热法炼镁工艺流程，1950 年建立了扩大试验炉，1959 年第一台日产镁 2.5t 工业炉投产，经过长期的研究试验，1969 年建成年产 4500t 镁的半连续硅热法镁厂（半连续还原炉日产镁 3.5t），1971 年扩建到年产 9000t 镁（半连续还原炉日产镁 6.5t）。半连续法炼镁（即熔渣导电半连续还

原炉) 成为当今镁工业生产中具有先进水平的工艺方法之一。

1.1.2 世界镁工业

20世纪50年代以前，镁的发展依附于军事工业，60年代以后，由于金属镁在民用市场和空间技术的应用得到发展，于是推动了镁的平稳增长。近几年来随着镁合金在交通、电子及通信等领域应用的增长，世界镁的消费在逐年上升并增长迅速。

全世界(除中国外)有10个国家即美国、加拿大、挪威、俄罗斯、法国、意大利、前南斯拉夫、巴西、印度、朝鲜生产金属镁。世界镁的产量，根据国际镁协会(IMA)及《金属通报》资料，近几年世界及中国总产镁量如表1-1所示。

表 1-1 2000~2003 年世界及中国原镁产量

年份	2000	2001	2002	2003
全球原镁产量/kt	488	450	478	510
中国原镁产量/kt	195	216	268	354
中国占全球产量/%	39.9	48.0	57.0	69.4

20世纪90年代初，西方国家的镁需求量约250kt，其中美国约占50%。世界上大规模的镁供应商也在西方。在随后的10年间，镁的需求达到了350kt以上，与此同时，世界的镁供应也发生了很大的变化。美国、挪威、法国等国受到中国、俄罗斯镁锭的冲击，宣布关闭了多家镁冶炼厂。在日本，日本重化公司和宇都兴业公司相继从镁冶炼行业退出。世界最大的Freeport镁冶炼厂因在1998年两次遭受自然灾害，也从镁冶炼领域退出。取而代之的是中国镁产业的兴起。除了中国、俄罗斯之外，世界原镁的上市量，南美和非洲勉强保持增长，欧洲、亚洲也呈下降趋势，而北美则显著下降。Norsk Hydro公司在2002年4月关闭了波尔斯可兰工厂，并把生产移至中国的西安，从而加入了中国的镁生产行列。

随着中国流向世界市场的低价格纯镁锭的数量逐年递增，西方国家的大型纯镁生产厂家在竞争中相继关闭。与此形成对照的是，中国出口的纯镁锭数量占西方国家用于镁市场总运货量的比例则越来越大，接近于钢铁脱硫剂市场的总运货量。中国的纯镁生产厂家向这两个市场的渗透程度将进一步提高，而且在西方发达国家显现出越来越明朗的趋势。

在此形势下，西方的纯镁生产企业只能对附加值比纯镁更高的镁合金材料市场寄予希望，这也是他们惟一的生存之路。因此镁锭市场向纯镁和镁合金两个市场分化的导向性将更加清晰。即使西方镁生产商锁定了向汽车产业提供镁合金压铸材料的目标，但为了满足未来此领域镁合金每年两位数的增长需求，镁锭的生产技术、装备水平以及生产成本仍然是未来竞争的焦点。

1.1.3 中国镁工业

1938年日本在东北抚顺建立了一个镁车间，抗日战争后，这个镁车间未恢复生产。1957年在前苏联专家的指导下，在原来的基础上，采用菱镁矿干团炉料氯化生产氯化镁熔体再电解生产金属镁的方法建成了年产3000t金属镁的车间，即抚顺铝厂镁分厂。1963年后将菱镁矿干团炉料氯化改为菱镁矿颗粒氯化生产MgCl₂，再电解MgCl₂生产金属镁。1986年我国着手将青海民和镁厂的半连续硅热法炼镁工艺改造为年产4000t镁的电解法

镁厂，生产工艺为菱镁矿颗粒氯化——电解法。1992年后，利用青海盐湖资源，将天然光卤石脱水为无水光卤石，增加了电解无水光卤石制取金属镁的生产工艺，并解决了生产工艺中氯气的利用与平衡问题，使青海民和镁厂成为我国利用镁资源生产金属镁的重要基地。1987年起，皮江法炼镁在经过多年的研究及引进消化吸收的基础上，开始工业化生产。由于皮江法炼镁具有工艺流程相对简单，投资少，设计及生产规模灵活，所需原料白云石及煤炭资源丰富且分布较广等特点，使皮江法炼镁符合现阶段的中国国情，得到了迅速发展。

20世纪90年代以来，市场经济拉动了中国镁工业的发展。在90年代的10年间，中国原镁产量增长了37倍（见表1-2），特别是1995~2000年，年平均增长率为15.84%，大大高于西方世界的增长率。目前，中国已成为世界上最大的原镁生产国和出口国。2003年中国原镁产量达到354kt，占全球产量的69.4%，其中出口298kt，占产量的84%。中国镁工业的高速发展为全球镁的推广与应用做出了积极的贡献，也深刻地改变了全球镁工业的竞争格局。

表1-2 1991~2003年中国原镁产量

年份	1991	1992	1993	1994	1995	1996	1997	1998	1999	2000	2001	2002	2003
产量/kt	7.8	10.5	11.8	25.3	95.3	73	92	123	157	195	216	268	354

中国镁企业为扩大出口，提高产品附加值与市场占有率，积极按市场需求开发新产品，调整产品结构。已有多家企业可以生产镁合金锭、镁粉、镁合金棒材、挤压材、板材及镁合金压铸件等。镁的研发热潮正在兴起，经过市场的磨炼，镁企业普遍开始重视产品质量和企业信誉，已经逐步实施品牌战略。目前，已有近30家企业通过ISO质量认证，镁锭、镁合金、镁粉产品质量与产品标准已与国际接轨。

中国国内镁消费量较少，镁产品主要依赖于出口，因此中国镁工业是出口主导型的工业。1992年以前，中国是镁的净进口国，1992年起，中国成为镁的净出口国。中国已成为最大的镁产品出口国，西方世界供需缺口的85%以上需由中国供应。欧盟、美国、日本是中国镁产品三大出口市场，近几年加拿大、中国台湾、韩国等国家和地区也成为中国镁的新兴市场。镁的出口企业主要集中在山西、宁夏，出口商也在竞争中走向集中，并形成经营规模。

国家高度重视镁工业的发展，在科技部、国家计委“十五”规划及2010年远景规划中，已明确把镁合金开发应用及产业化列为重点优先发展领域，在相关计划里，已将镁合金开发列为科技攻关计划中的重大专项，并称之为“重中之重”，这些表明了国家的高度重视。另外，镁合金也是国家“863”计划里面的新型金属结构材料、工程材料中的一种优先发展专项。同时，国家还加快了镁业的基础工作建设及产业化环境建设，在科技部的“十五”计划、“973”计划中部署了“镁”科研项目，并围绕标准、数据库建设逐步建立具有自主知识产权的镁合金标准体系。这预示着我国镁合金的开发和应用已经开始进入一个新的发展时期，正在朝着健康、强大、可持续发展的目标迈进。

1.1.4 中国镁工业现有的优势

中国镁工业的发展具备良好的资源条件、能源条件，具备劳动力便宜、投资成本低的优势，加之不断的技术创新、技术进步，因此，在国际竞争中显现出了后发优势。