

## ПОЛУЧЕНИЕ МАГНИЯ ВЫСОКОЙ ЧИСТОТЫ

*Ю.П. Бобров, В.Д. Вирич, П.Н. Вьюгов, Н.П. Вьюгов, С.Д. Лавриненко,  
Н.Н. Пилипенко, И.Г. Танцюра*

*Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,  
Харьков, Украина*

*E-mail: pyjugov@kipt.kharkov.ua*

В Украине проводятся работы по созданию магнито-термической технологии получения циркония. Поскольку цирконий является очень активным металлом, то в процессе восстановления все примеси, находящиеся в тетрахлориде циркония и магнии, переходят в цирконий. Поэтому для получения чистого циркония необходимы чистые тетрахлорид циркония и магний. Магний, используемый для восстановления тетрахлорида циркония, должен быть чистым по содержанию примесей внедрения и примесей, имеющих большое сечение захвата тепловых нейтронов. Данная работа посвящена вопросу рафинирования магния методом сублимации и получения высокочистого магния, необходимого для восстановления  $ZrCl_4$ .

### ВВЕДЕНИЕ

В мире существуют три технологии получения циркония: магнито-термическая, электролитическая и кальциотермическая [1–4]. В настоящее время все западные фирмы получают цирконий по магнито-термической технологии. В России цирконий получают по электролитической технологии. Получаемый цирконий по качеству не уступает магнито-термическому цирконию. Но поскольку в мире дорожает электроэнергия, то и получаемый цирконий становится дороже, и потому в России тоже ведутся работы по магнито-термической технологии. В Украине ранее была кальциотермическая технология получения циркония, которая позволяла получать цирконий с содержанием кислорода  $\sim 0,1$  мас.%. В настоящее время ведутся работы по замене кальциотермической технологии на магнито-термическую. Это объясняется разными причинами, одна из которых – отсутствие в Украине производства чистого кальция как восстановителя тетрафторида циркония.

Магний, используемый для восстановления тетрахлорида циркония, должен быть чистым по содержанию примесей внедрения и примесей, имеющих большое сечение захвата тепловых нейтронов.

Вопросам рафинирования магния и получения высокочистого магния, необходимого для восстановления  $ZrCl_4$ , уделяется большое внимание [5–8].

Существующая магнито-термическая схема получения циркония предполагает: использование чистого от гафния диоксида циркония, его хлорирование, восстановление тетрахлорида циркония магнием, высокотемпературный отжиг полученной циркониевой губки. Данная циркониевая губка является исходным материалом для выплавки циркониевых сплавов.

Чистота циркониевой губки зависит от чистоты тетрахлорида циркония и магния.

Тетрахлорид циркония, используемый для восстановления, должен иметь высокую чистоту как по примесям внедрения, так и по металлическим примесям.

Вторым источником примесей, который может изменить химический состав циркониевой губки,

является магний. Чистота магния вносит существенный вклад в чистоту циркониевой губки.

И еще, если процесс восстановления протекает в плохих вакуумных условиях, то циркониевая губка может загрязниться кислородом и азотом. Поэтому получение чистой циркониевой губки требует чистых составляющих и чистых условий восстановления. Вопросу получения высокочистого магния и посвящается данная работа.

### МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Рафинирование магния проводилось в вакууме  $2,0 \cdot 10^{-4}$  Па методом сублимации в тиглях из окиси циркония, стабилизированной окисью иттрия. Исходным материалом служил магний типа МГ-90. Его химический состав приведен в таблице. Температура внутри тигля и вдоль стенок колонки измерялась двумя термомпарами платина–платинородий.

Откачка газа из камеры производилась паромасляным диффузионным и механическим форвакуумным насосами с применением азотной защиты.

Одновременно в тигель загружались два бруска магния общим весом 380...400 г, вырезанные из отливки магния. Общий вид брусков магния приведен на рис. 1.



Рис. 1. Общий вид брусков магния до помещения их в тигель для сублимации

Время сублимации 4,5 ч. Общий вид брусков магния после сублимации показан на рис. 2. В процессе сублимации испарялось каждый раз примерно 320...360 г.



Рис. 2. Общий вид брусьев магния после проведения процесса сублимации

На тигель плотно надевалась коническая колонка, изготовленная из листового молибдена толщиной 0,2 мм. Между тиглем и колонкой помещался фильтр из пластинок циркония размерами (5...6)×(10...12)×(0,2...0,3) мм, вырезанных из широкой стружки. Фильтр помещался на сетке из нержавеющей стали с величиной ячейки 2×2 мм. В первых экспериментах использовался фильтр только из сетки, но это не оправдало наших ожиданий. Затем на сетку поместили циркониевую стружку в виде пластин.

Первоначально колонка была гладкой. Было проведено несколько экспериментов. Получающийся дистиллят магния оседал на внутренней стенке колонки по всей ее высоте. Затем колонку усовершенствовали, вставив на пути потока паров магния перегородки (кольца и диски) таким образом, чтобы не было прямого прохода паров магния. Схема дистилляционного аппарата приведена на рис. 3.

При отсутствии сетки и экранов наблюдается слабая очистка. Распределение примесей по колонке практически равномерное. Это можно объяснить тем, что пары металла (упругость паров магния при этой температуре уже высокая) механически увлекают за собой примеси, имеющиеся в магнии, и переносят их в конденсат. Установление сетки с размером ячеек 2,0×2,0 мм с фильтром из циркониевой стружки почти в три раза понижает содержание примесей в конденсате.

Общий вид разворота гладкой колонки после сублимации магния показан на рис. 4.

Для фракционного разделения примесей более легколетучих, чем магний (Zn, Na, K, хлориды магния), внутри колонки были последовательно поставлены кольцевые и круговые экраны, причем размеры этих кругов и колец выбирались так, чтобы исключить прямое прохождение «молекулярного» потока паров металла и заставить пары магния отражаться от нагретых стенок колонки и смонтированных в колонку дисков и колец.

Вид дистиллята магния со стороны фильтра показан на рис. 5. Справа на дистилляте видны крупные кристаллы. Если посмотреть на дистиллят со стороны фильтра (тигля), увидим крупные кристаллы магния, которыми начинается дистиллят, а далее к диафрагме величина кристаллов немного уменьшается.

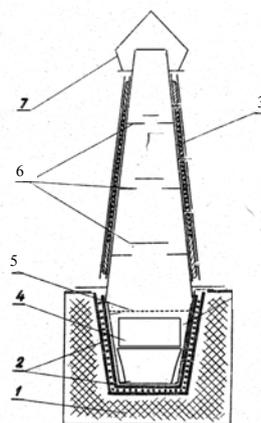


Рис. 3. Схема дистилляционного аппарата: 1 – футеровка; 2 – тигель; 3 – поверхность конденсации; 4 – бруски магния; 5 – сетка с крошкой из  $Al_2O_3$ ; 6 – кольцевые и круговые экраны; 7 – колпак



Рис. 4. Общий вид разворота гладкой колонки после сублимации магния

Как видно из рис. 5, вначале образовались на одной стороне крупные кристаллы, а затем при приближении к диафрагме размер зерен уменьшается.

Рассматривая конденсат в районе диафрагмы, а это примерно 50 мм от начала колонки, наблюдаем крупные кристаллы. На рис. 6 показан монокристалл магния, выросший на круглой перегородке, расположенной выше диафрагмы в центре колонки. Внешняя огранка кристалла свидетельствует о том, что это – монокристалл магния. Для выращивания монокристалла не требуется заправка. Кристалл вырастает на тонком основании на подложке и формируется непосредственно самим пучком магневых паров.



Рис. 5. Вид дистиллята магния со стороны фильтра (тигля)



Рис. 6. Монокристалл магния, выросший на круглой перегородке колонки

Общий вид конденсата сверху колонки приведен на рис. 7.



Рис. 7. Общий вид конденсата сверху колонки

Вверху колонки конденсируются пары магния, прошедшие эти диафрагмы. Кристаллы небольшие, как обычный конденсат на стенках колонки без диафрагм.

Рассматривая рис. 1–7, можно объяснить неравномерность роста кристаллов при дистилляции магния тем, что плотность паров магния в сечении неравномерна. Первая причина неравномерной плотности потока паров магния вытекает из того, что испарение магния происходит не с плоскости расплавленного магния, а с боковых поверхностей брусков магния. Эти бруски расположены в тигле вер-

тикально, но не по центру тигля, значит, испарение идет с боковой поверхности этих брусков.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Давление в камере сублимации составляет  $3 \cdot 10^{-4}$  Па, давление паров магния при температуре  $660^\circ\text{C} \sim 8$  мм рт. ст. Направленного движения паров магния вверх, как было бы в случае расплавленной поверхности, нет, а есть хаотичное. Пары с брусков магния идут во всех направлениях, ударяются о стенки тигля и попадают в фильтр. Проходя через фильтр, плотность паров магния в поперечном сечении не выравнивается и направляется на колонку. Кристаллы, вырастающие на нижней части колонки, показывают, что плотность паров магния неодинакова. Кристаллы вырастают неодинаковые по величине, хотя если взять сечение колонки на какой-то высоте, то по окружности наблюдается такой же разброс по величине кристаллов. Перед первой диафрагмой величина кристаллов небольшая. За этой диафрагмой находится диск, в который ударяются пары магния, идущие из тигля вверх по колонке. На этом диске и вырастают большие монокристаллы магния. Поскольку плотность потока паров магния неравномерна по сечению, поэтому, наверное, монокристалл магния растет, немного изгибаясь. А в пространстве за диафрагмой по стенке колонки вырастают большие кристаллы. Эту неоднородность можно объяснить тем, что при монтаже колонки с перегородками, видимо, не очень точно выдерживаются соосность с колонкой и перпендикулярность этих перегородок к оси колонки. Эти неточности могут влиять каким-то образом на поток паров магния, в результате чего имеем разные по величине кристаллы магния. И еще, отражаясь от первого диска, выше первой диафрагмы, видимо, за ним создается повышенное давление паров магния, что приводит к росту больших кристаллов.

### Результаты химического анализа образцов магния

Элемент	Исходный образец	Дистиллят «верх»	Дистиллят «середина»	Дистиллят «низ»	Дистиллят «фильтр верх»	Дистиллят «фильтр середина»	Дистиллят «фильтр низ»
Na	0,00025	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Al	0,009	0,0005	0,0003	0,00008	0,00035	0,0001	0,00005
Mg	основа	основа	основа	основа	основа	основа	основа
Si	0,085	0,0043	0,0014	0,0007	0,003	0,0011	0,00042
P	0,0032	0,00018	0,000061	0,000056	0,0001	0,00005	0,00004
S	0,024	0,007	0,0046	0,003	0,01	0,008	0,0056
Cl	0,0062	0,003	0,001	0,001	0,0044	0,0027	0,0021
K	0,0001	0,00012	0,00015	0,00010	0,00027	0,00015	0,00013
Ca	0,004	0,00025	0,0003	0,00009	0,00035	0,00017	0,00005
Ti	0,0005	0,00019	0,00017	0,00018	0,00027	0,00019	0,00017
Cr	0,0002	<0,00002	0,000027	<0,00002	<0,00002	<0,00002	<0,00002
Mn	0,04	0,0012	0,00034	0,00007	0,0015	0,0002	0,00007
Fe	0,0033	0,00018	0,00003	0,0002	0,0003	0,0004	0,00042
Ni	0,0019	0,000056	0,00004	0,00005	<0,00003	<0,00003	<0,00003
Cu	0,00093	<0,00004	0,00005	<0,00004	<0,00004	<0,00004	<0,00004
Zn	0,007	0,0074	0,0066	0,0057	0,0083	0,007	0,005
Se	0,002	0,0003	0,00025	0,0003	0,00041	0,00029	0,0003
Br	0,0015	0,0004	0,00032	0,0003	0,00042	0,0003	0,0003
Sn	0,0026	0,00055	0,00064	0,0005	0,0008	0,0005	0,0005
Pb	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002



Рис. 8. Микроструктура вихідного зразка магнію

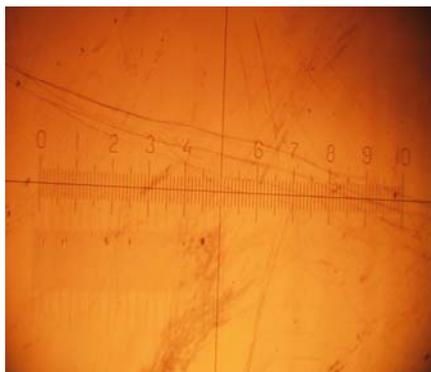


Рис. 9. Микроструктура магнію після дистиляції

В таблиці приведені результати хімічного аналізу зразків магнію, взятих по висоті колонки сразу над фільтром, затем на половині висоті колонки і вверху колонки. Такої отбор проб здійснювався і на колонці з перегородками.

Як видно, при рафінуванні магнію методом сублимації відбувається очищення магнію від натрію, алюмінію, кремнію, фосфору, сірки, кальцію, хрому, марганцю, заліза, нікелю, міді, селену і олова. Незначительна очищення відбувається від титану і калію. Магній, який має таку чистоту за домішками, може застосовуватися для відновлення тетрахлориду цирконію для отримання цирконієвої губки підвищеної чистоти і проведення досліджень властивостей цієї цирконієвої губки. Якщо мікротвердість вихідного магнію була 410...420 МПа, то мікротвердість магнію після сублимації складала 300...310 МПа.

Мікроструктура вихідного зразка магнію приведена на рис. 8, а мікроструктура магнію після дистиляції – на рис. 9. Якщо мікроструктура вихідного магнію була мелкозернистою з багатьма включеннями, то після рафінування методом сублимації вона сильно змінилася.

Мікроструктура магнію після дистиляції має чисте велике зерно, так як кількість домішок в магнії після дистиляції значно менше, ніж в вихідному.

## ВИВОДИ

Магній, отриманий рафінуванням методом сублимації в високому вакуумі, значно чистіше, ніж вихідний. Мікротвердість магнію, рафінованого методом сублимації, складала 300...310 МПа, що менше, ніж у вихідного (410...420 МПа).

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. М.А. Эйдензон. *Магний*. М.: «Металлургия», 1969, 352 с.
2. Б. Ластман, Ф. Керзе. *Металлургия циркония* / Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит., 1959.
3. А.С. Займовский, А.В. Никулина, Н.Г. Решетников. *Циркониевые сплавы в ядерной энергетике*. М.: «Энергоатомиздат», 1994.
4. Д. Дуглас. *Металловедение циркония* / Пер. с англ. М.: «Атомиздат», 1975.
5. М.А. Эйдензон. *Металлургия магния и других легких металлов*. М.: «Металлургия», 1974.
6. Г.В. Самсонов, В.П. Перминов. *Магнетермия*. М.: «Металлургия», 1971.
7. В.Е. Иванов, И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, В.М. Амоненко. *Чистые и сверхчистые металлы*. М.: «Металлургия», 1965.
8. В.М. Ажажа, Ю.П. Бобров, В.Д. Вирич, П.Н. Вьюгов, Н.П. Вьюгов, А.В. Шиян, И.Б. Доля. К вопросу рафинирования магния методом сублимации // *Труды XIX Международ. конф. по физике радиацион. явлений и радиацион. материаловедению, 6–11 сентября 2010 г., Алушта, Крым*. Харьков: ННЦ ХФТИ, с. 192–193.

Статья поступила в редакцию 25.11.2015 г.

## ОТРИМАННЯ МАГНІЮ ВИСОКОЇ ЧИСТОТИ

*Ю.П. Бобров, В.Д. Вірич, П.М. В'югов, М.П. В'югов, С.Д. Лавриненко, М.М. Пилипенко, І.Г. Танцюра*

В Україні проводяться роботи по створенню магнієтермічної технології отримання цирконію. Оскільки цирконій є дуже активним металом, то в процесі відновлення усі домішки, які є в тетрахлориді цирконію та магнії, переходять у цирконій. Тому для отримання чистого цирконію необхідні чисті тетрахлорид цирконію та магній. Магній, який використовується для відновлення тетрахлориду цирконію, повинний бути чистим за вмістом домішок проникнення та домішок, які мають великий переріз захоплення теплових нейтронів. Ця робота присвячена питанню рафінування магнію методом сублимації та отримання високочистого магнію, який необхідний для відновлення  $ZrCl_4$ .

## OBTAINING OF HIGH PURITY MAGNESIUM

*Yu.P. Bobrov, V.D. Virich, P.M. V'yugov, M.P. V'yugov, S.D. Lavrinenko, M.M. Pylypenko, I.G. Tantsyura*

In Ukraine are working on creating technology of obtaining magnesium-thermal zirconium As zirconium is a very active metal, it is the process of recovery all the impurities in the zirconium tetrachloride and magnesium are zirconium. Therefore, to obtain pure zirconium needed pure zirconium tetrachloride and magnesium. Magnesium is used for the recovery of zirconium tetrachloride, must be clean on the content of interstitial impurities and impurities having a large cross-section of thermal neutron capture. This work is devoted to refining of magnesium by sublimation method and obtaining high-purity magnesium, which is needed for recovery  $ZrCl_4$ .