

## ОЧИСТКА МАГНИЯ ОТ МАЛОЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ ПРИ СУБЛИМАЦИИ

*И.И. Папиров, А.И. Кравченко, А.В. Шиян, А.И. Мазин*

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина*

*E-mail: alex@krawa.net*

Сублимация магния с исходным содержанием примесей Fe, Ni, Cu, Si, Al  $\sim 10^{-3} \dots 10^{-2}\%$  при температуре 700...800 К со степенью перегонки 80% снижает содержание примесей на 1...2 порядка в первом процессе и ещё на 1 порядок в повторном процессе. Сублимация магния с исходным содержанием указанных примесей  $\sim 1\%$  и менее не описывается известными уравнениями дистилляции с идеальным коэффициентом разделения в отличие от сублимации марганца, тулия, эрбия или хрома при температурах 1600...1700 К и очистке от ряда примесей с исходным содержанием  $\sim 10^{-1}\%$  и менее.

Металлический магний применяется в медицине как конструкционный материал стентов [1]. Коррозионная стойкость магния растёт с повышением его чистоты, поэтому к материалу предъявляются особые требования по чистоте, в первую очередь – к содержанию в нём примесей Fe, Ni, Cu, Si [2]. Указанные примеси являются малолетучими по отношению к магнию [3].

В технологии магния материал, получаемый электролизом, содержит отдельные примеси на уровне  $\sim 10^{-1} \dots 1\%$  при содержании основного компонента 97...98%. (Здесь и далее концентрация приводится в массовых процентах). Следующим этапом переработки магния является возгонка (вакуумная сублимация при температуре около 900 К с выходом продукта 90%), снижающая содержание основных примесей на два порядка. Продуктом процесса является конденсат с содержанием основного компонента не менее 99,98%. Сублимация магния позволяет рафинировать активный материал при температуре ниже температуры плавления (924 К), т.е. в кристаллической фазе, при незначительном взаимодействии рафинируемого материала с материалом контейнера [2]. При использовании в качестве исходного материала весьма чистого магния, содержащего  $0,3 \cdot 10^{-3}\%$  Fe и столько же Cu, сублимацией удавалось снижать содержание этих компонентов до  $0,1 \cdot 10^{-3}$  и  $0,05 \cdot 10^{-3}\%$  соответственно [4]. Эффективную очистку магния обеспечивает сублимация с осаждением пара в конденсаторе с градиентом температуры: при исходном содержании железа  $3,3 \cdot 10^{-3}\%$ , кремния  $85 \cdot 10^{-3}\%$ , алюминия  $9 \cdot 10^{-3}\%$ , никеля  $2 \cdot 10^{-3}\%$ , в средней части конденсационной колонки содержание этих примесей составляло  $\leq 0,5 \cdot 10^{-3}$ ;  $1 \cdot 10^{-3}$ ;  $0,2 \cdot 10^{-3}$  и  $\leq 0,04 \cdot 10^{-3}\%$  соответственно [5].

Представляет интерес изучение дальнейшего снижения концентрации примесей в магнии с помощью сублимации. При этом существует стремление располагать математическим описанием процесса, в связи с чем существует вопрос о применимости для этого известных уравнений дистилляции. Эти уравнения выведены в предположении идеального перемешивания жидкости в тигле, и их применение для описания

сублимации, вообще говоря, проблематично [6-8]. Между тем, дистилляционное уравнение Мартина с идеальным коэффициентом разделения  $\alpha = p_i/p$  (где  $p_i$  и  $p$  – давления пара чистых компонентов примеси и основы соответственно) успешно использовалось для предварительного расчёта сублимационного рафинирования марганца, тулия, эрбия, хрома с очисткой от ряда примесей (при исходном уровне содержания отдельных примесей  $\sim 10^{-1}\%$  и менее) [9-12]. Так, при изучении сублимации хрома при температуре 1600 К наблюдалось достаточно хорошее совпадение экспериментальных и расчётных значений концентрации примеси железа в конденсате (при исходной концентрации  $\sim 10^{-2} \dots 10^{-1}\%$ , с расчётным значением коэффициента разделения  $\alpha = 0,4$ ) [11, 12]. Для расчёта сублимации хрома использовалось одно из основных дистилляционных уравнений, упрощённое для случая малого содержания примеси [13]:

$$\frac{X_c}{X_0} = \frac{1 - (1 - \frac{G_c}{G_0})^\alpha}{\frac{G_c}{G_0}}, \quad (1)$$

где  $X_c$  и  $X_0$  – содержание примеси в конденсате и исходное содержание примеси соответственно;  $G_c$  и  $G_0$  – масса конденсата и исходная масса материала;  $\alpha = x_2/x_1$  – коэффициент разделения, где  $x_2$  и  $x_1$  – концентрации примеси в паре и жидкости. Для сублимации коэффициент  $\alpha$  рассматривался как отношение концентраций примеси в паре и твёрдом теле.

Целью настоящей работы было экспериментальное определение эффективности сублимационного рафинирования магния от малолетучих примесей: Fe, Ni, Cu, Si, Al, при исходном содержании на уровне  $\sim 10^{-3} \dots 10^{-2}\%$ , с выяснением применимости дистилляционных уравнений для описания сублимации магния.

Сублимацию магния осуществляли в устройстве, в котором тигель и конденсатор были соединены трубчатым паропроводом. Внутри паропровода над тиглем находился неплотный слой стружки циркония, а выше – две несплошные поперечные перегородки (слой стружки и перегородки предотвращали прямой пролёт частиц пара из тигля

к конденсатору без реиспарения). Контейнерным материалом был титан. Устройство размещалось в вакуумной камере с рабочим давлением  $\sim 10^{-5}$  мм рт. ст. Испарение материала из тигля осуществляли при температуре 700...800 К с долей перегонки около 80%. Конденсатор имел температуру на 50...70 К ниже температуры испарения. В тигель помещался магний в виде слитка или чешуйчатого материала с содержанием основного компонента 99,98% (в первом процессе) или в виде дроблёного конденсата (в повторном процессе). Элементный состав материалов определялся методом масс-спектрометрии вторичных ионов.

Результаты экспериментов и расчётов приведены в табл. 1 и 2. Расчёты проводились по уравнению (1) с идеальным коэффициентом разделения  $\alpha = p_i/p$  (где  $p_i$  и  $p$  – давления пара чистых компонентов примеси и основы соответственно, взятые из справочной литературы [3], ряд значений давлений получен экстраполяцией).

Таблица 1

Содержание примесей  $X_c$  в конденсате магния и  $X_0$  в исходном магнии ( $10^{-3}$  мас. %), а также их отношение при температуре испарения 800 К и степени перегонки 80% (первый процесс)

Примесь	$X_0$	$X_c$	$X_c/X_0$	
			эксперимент	расчёт
Al	10	0,4	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-9}$
Ni	0,3	0,05	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-9}$
Cu	0,7	0,08	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-11}$
Si	15	2	$\sim 10^{-2}$	$\sim 10^{-14}$
Fe	3	0,6	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-15}$

Таблица 2

Содержание примесей  $X_c$  в конденсате магния и  $X_0$  в исходном магнии ( $10^{-3}$  мас. %), а также их отношение при температуре испарения 700 К и степени перегонки 80% (повторный процесс)

Примесь	$X_0$	$X_c$	$X_c/X_0$	
			эксперимент	расчёт
Al	0,4	0,04	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-10}$
Ni	0,05	<0,05	<1	$\sim 10^{-11}$
Cu	0,08	<0,08	<1	$\sim 10^{-12}$
Si	2	0,25	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-14}$
Fe	0,6	0,18	$\sim 10^{-1}$	$\sim 10^{-15}$

При исходном уровне содержания примесей  $\sim 10^{-3} \dots 10^{-2}\%$  содержание алюминия снижается на два порядка, а примесей Ni, Cu, Si и Fe – на один порядок (см. табл. 1), т. е. примерно так, как при сублимации электролитического магния [2] с исходным уровнем содержания примесей на два порядка выше. При повторной сублимации полученного конденсата эффективность очистки снижается: содержание примесей в продукте понижается не более чем на один порядок (см. табл. 2). Между тем, чрезвычайно большое (на 7...14 порядков для разных примесей) расхождение между экспериментальными и расчётными значениями степени очистки конденсата  $X_c/X_0$  нельзя объяснить взаимодействием примеси и основы (известные значения коэффициента

активности лежат в интервале 0,01...100 [4, Приложение 2]). Для объяснения расхождения должны рассматриваться другие возможные причины, такие как захват примесей потоком пара основы, образование летучих соединений, а также специфическая для сублимации причина: обогащение поверхностного слоя испаряемого материала примесью вследствие малой скорости диффузии примеси в кристаллическом магнии (отметим, что, в сравнении с сублимацией марганца, тулия, эрбия или хрома, сублимация магния проводилась при температуре, вдвое меньшей (по абсолютной шкале), т. е. при заметно меньшем значении коэффициента диффузии).

Также отметим, что концентрация серы в конденсате была близка к концентрации этой примеси в рафинируемом материале ( $\sim 10^{-3}\%$ ), вследствие чего одноатомную серу (с расчётным значением  $\alpha \sim 10^{-6}$ ) нельзя считать малолетучим компонентом в магнии. Однако известны и другие аллотропные формы серы ( $S_2$ ,  $S_4$  и др.) с давлением пара выше давления пара магния [3]. Содержание серы, а также легколетучих примесей Zn и K (с той же исходной концентрацией) снижалось при дальнейшей термообработке конденсата при температуре 600...700 К (с потерей части материала).

Сделаны следующие выводы.

1. Сублимационное рафинирование магния при температуре 700...800 К со степенью перегонки 80% снижает содержание примесей Al с уровня  $\sim 10^{-2}\%$  на два порядка, а содержание примесей Fe, Ni, Cu, Si с уровня  $\sim 10^{-3}\%$  на один порядок. В повторном процессе содержание всех указанных примесей снижается ещё на один порядок (железа – в пределах одного порядка).

2. Сублимация магния с исходным содержанием примесей Fe, Ni, Cu, Si, Al  $\sim 1\%$  и менее (для каждой примеси) не описывается известными уравнениями дистилляции с идеальным коэффициентом разделения  $\alpha = p_i/p$  (где  $p_i$  и  $p$  – давления пара чистых компонентов примеси и основы соответственно) в отличие от сублимации марганца, тулия, эрбия или хрома при температурах 1600...1700 К с очисткой от ряда примесей при исходном уровне отдельных примесей  $\sim 10^{-1}\%$  и менее.

## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

- И.И. Папилов, В.А. Шкуропатенко, В.С. Шокуров, А.И. Пикалов. *Материалы медицинских стенов*. Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010, 40 с.
- М.А. Эйдензон. *Магний*. М.: «Металлургия», 1969, 352 с.
- А.Н. Несмеянов. *Давление пара химических элементов*. М.: Изд-во АН СССР, 1961, 396 с.
- В.Е. Иванов, И.И. Папилов, Г.Ф. Тихинский, В.В. Амоненко. *Чистые и сверхчистые металлы (получение методом дистилляции в вакууме)*. М.: «Металлургия», 1965, 263 с.
- В.М. Ажажа, П.Н. Вьюгов, Ю.П. Бобров, В.Д. Вирич, Н.П. Вьюгов, А.В. Шиян, И.Б. Доля. К вопросу рафинирования магния методом

сублимации // *Все материалы*: Энциклопедический справочник. 2010, №4, с. 2-7.

6. Г.Г. Девярых, Ю.Е. Еллиев. *Введение в теорию глубокой очистки веществ*. М.: «Наука», 1981, 320 с.

7. В.А. Пазухин, А.Я. Фишер. *Разделение и рафинирование металлов в вакууме*. М.: «Металлургия», 1969, 204 с.

8. А.И. Беляев. *Физико-химические основы очистки металлов и полупроводниковых материалов*. М.: «Металлургия», 1973, 320 с.

9. Т.В. Никифорова, В.Т. Волков, Л.А. Нисельсон. Исследование очистки марганца методом вакуумной перегонки // *Высокочистые вещества*. 1987, №6, с. 107-111.

10. Л.А. Боярский, А.Г. Блинов, О.Д. Чистяков,

И.Б. Кольчугина, Г.А. Березовский. Получения высокочистых тулия и эрбия и исследование их магнитных свойств // *Высокочистые вещества*. 1988, №4, с. 16-25.

11. А.И. Кравченко. *Рафинирование галлия и хрома дистилляцией и сублимацией в вакууме*: Автореф. дис. ... канд. техн. наук. Харьков: ХФТИ, 1990, 20 с.

12. Г.П. Ковтун, А.И. Кравченко, А.П. Щербань. Рафинирование хрома дистилляцией в вакууме // *Неорганические материалы*. 1998, т. 34, с. 819-823.

13. А.И. Кравченко. Об уравнениях дистилляции при малом содержании примеси // *Вопросы атомной науки и техники. Серия «Ядерно-физические исследования (теория и эксперимент)»*. 1990, в. 1(9), с. 29-30.

*Статья поступила в редакцию 03.07.2013 г.*

## ОЧИСТКА МАГНІЮ ВІД МАЛОЛЕТУЧИХ ДОМІШОК ПРИ СУБЛІМАЦІЇ

*І.І. Папіров, О.І. Кравченко, О.В. Шиян, О.І. Мазін*

Сублимация магния с выходным содержанием примесей Fe, Ni, Cu, Si, Al  $\sim 10^{-3} \dots 10^{-2}\%$  при температуре 700...800 К с ступенем перегонки 80% снижает содержание примесей на 1...2 порядка в первом процессе и еще на 1 порядок у повторном процессе. Сублимация магния с выходным содержанием примесей  $\sim 1\%$  та менше не описується відомими рівняннями дистилляції з ідеальним коефіцієнтом розподілу у відмінності від сублимации марганца, тулия, ербия чи хрома при температурах 1600...1700 К с очисткою від ряду примесей з вихідним вмістом  $\sim 10^{-1}\%$  та менше.

## PURIFICATION OF MAGNESIUM FROM LOW- FLYING IMPURITIES AT SUBLIMATION

*I.I. Papirov, A.I. Kravchenko, A.V. Shiyan, A.I. Mazin*

Sublimation of magnesium with initial concentration of impurities Fe, Ni, Cu, Si, Al  $\sim 10^{-3} \dots 10^{-2}\%$  at temperature 700...800 K with degrees of distillation 80 % reduces concentration of impurities on 1...2 orders in first process and still on 1 order in repeated process. Sublimation of magnesium with initial concentration of these impurities  $\sim 1$  or less is not described by known distillation equations with ideal separation factor - in contrast to sublimation of manganese, thulium, erbium or chromium at temperatures 1600...1700 K with purification from a number of impurities at initial concentration of impurity  $\sim 10^{-1}\%$  or less.