

## 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

Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,  
Харьков, Украина  
E-mail: [pvjugov@kipt.kharkov.ua](mailto:pvjugov@kipt.kharkov.ua)

В Украине проводятся работы по созданию магнетермической технологии получения циркония. Поскольку цирконий является очень активным металлом, то в процессе восстановления все примеси, которые есть в тетрахлориде циркония и магнии, переходят в цирконий. Поэтому для получения чистого циркония необходимы чистые тетрахлорид циркония и магний. Магний, который используется для восстановления тетрахлорида циркония, должен быть чистым по содержанию примесей внедрения и примесей, которые имеют большое сечение захвата тепловых нейтронов. Эта работа посвящена вопросу рафинирования магния методом сублимации и получению высокочистого магния, необходимого для восстановления  $ZrCl_4$ .

### ВВЕДЕНИЕ

Вопросу рафинирования магния и получения высокочистого магния, необходимого для восстановления  $ZrCl_4$ , уделяется большое внимание [1–8]. Существующая магнетермическая схема получения циркония предполагает: получение чистого от гафния диоксида циркония, его хлорирование, восстановление тетрахлорида циркония магнием, высокотемпературный отжиг полученной циркониевой губки. Полученная циркониевая губка является исходным материалом для выплавки циркониевых сплавов.

Чистота получаемой циркониевой губки зависит от чистоты тетрахлорида циркония и магния. Тетрахлорид циркония, получаемый для восстановления, должен иметь высокую чистоту как по примесям внедрения, так и по металлическим примесям, имеющим большое сечение захвата тепловых нейтронов.

Вторым источником примесей, который может изменить химический состав циркониевой губки, является магний. Чистота магния вносит существенный вклад в чистоту циркониевой губки.

Если процесс восстановления тетрахлорида циркония протекает в плохих вакуумных условиях, то циркониевая губка загрязняется 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 МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ

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 термопарами платина-платинородий. Откачка газа из камеры производилась паромасляным диффузионным и механическим форвакуумным насосами с применением азотной защиты. Одновременно в тигель загружались бруски магния общим

весом 400...450 г, вырезанные из отливки магния. Время сублимации 4,5 ч. В процессе сублимации испарялось каждый раз примерно 320...360 г.

На тигель плотно надевалась коническая колонка, изготовленная из листового молибдена толщиной 0,2 мм. Между тиглем и колонкой располагался фильтр из пластинок циркония размерами  $(5 \dots 6) \times (8 \dots 10) \times (0,2 \dots 0,3)$  мм, вырезанных из широкой стружки, который помещался на сетке из нержавеющей стали с величиной ячеек  $2 \times 2$  мм. Схема дистилляционного аппарата приведена на рис. 1.

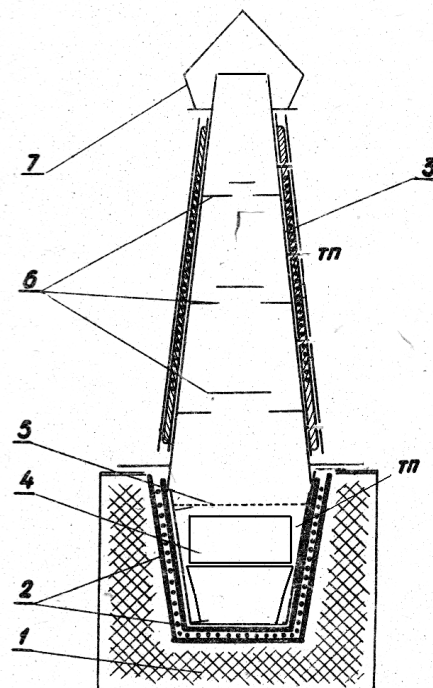


Рис. 1. Схема дистилляционного аппарата:  
1 – футеровка; 2 – тигель; 3 – поверхность конденсации; 4 – бруски магния; 5 – сетка с крошкой из  $Al_2O_3$ ; 6 – кольцевые и круговые экраны; 7 – колпак

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 циркониевых пластин почти в три раза понижает содержание примесей в конденсате.

Для фракционного разделения примесей, более легколетучих, чем магний (Zn, Na, K, хлориды магния), внутри колонки были последовательно поставлены кольцевые и круглые 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 вмонтированных в колонку дисков и колец.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приведен вид дистиллята магния со стороны фильтра. Справа на дистилляте видны крупные кристаллы. Если посмотреть на дистиллят со стороны фильтра (тигля), то увидим крупные кристаллы магния, из которых начинается дистиллят, а далее к диафрагме величина кристаллов немного уменьшается. Как видно из рис. 2, вначале образовались на одной стороне крупные кристаллы, а затем, при приближении к диафрагме размер зерен уменьшается.

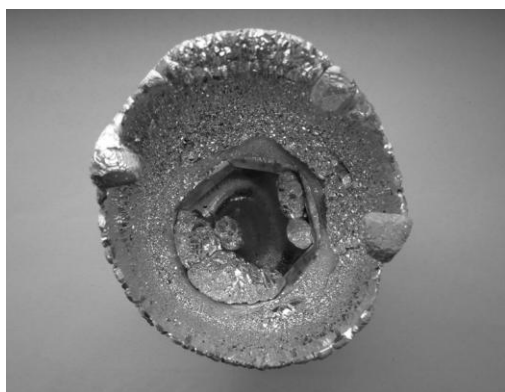


Рис. 2. Вид дистиллята магния со стороны фильтра (тигля)

Рассматривая конденсат в районе диафрагмы, а это примерно 50 мм от начала колонки, наблюдаем крупные кристаллы. На рис. 3 представлен 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 затравка. Кристалл вырастает на тонком основании на подложке и формируется непосредственно самим пучком магниевых паров.

Вверху колонки конденсируются пары магния, прошедшие эти диафрагмы. Кристаллы небольшие, как обычный конденсат на стенках колонки без диафрагм. Общий вид конденсата вверху колонки показан на рис. 4.

Анализируя рис. 1–4, можно объяснить неравномерность роста кристаллов при дистилляции магния тем, что поток паров магния в сечении неравномерен. 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 вертикально, но не по центру тигля; испарение идет с боковой поверхности этих брусков.



Рис. 3. Монокристалл магния, выросший на круглой перегородке колонки



Рис. 4. Общий вид конденсата вверху колонки

Давление в камере сублимации  $3 \cdot 10^{-4}$  Па, давление паров магния при температуре 660 °С составляет ~ 8 мм рт. ст. Поэтому направленного движения паров магния вверх, как было бы в случае расплавленной поверхности, нет. И пары с брусков магния идут во всех направлениях, ударяются о стенки тигля и попадают в фильтр. Направленного движения паров нет, а есть хаотичное. 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. Вот на этом диске и вырастают большие монокристаллы магния диаметром 15...25 мм и высотой 25...35 мм. Плотность потока паров магния неравномерна по сечению. Поэтому монокристалл магния растет немного изгибаясь. А в пространстве за диа-

фрагмой по стенке колонки вырастают большие кристаллы. Эту неоднородность можно объяснить тем, что при монтаже колонки с перегородками, видимо, не очень точно выдерживается соосность с колонкой и перпендикулярность этих перегородок к оси колонки. Эти неточности могут влиять каким-то образом на поток паров магния, результатом чего имеем разные по величине кристаллы магния. И еще, отражаясь от первого диска, выше первой диафрагмы, видимо за диафрагмой, создается повышенное давление паров магния, что приводит к росту больших кристаллов.

Результаты химического анализа исходных образцов магния и образцов, взятых по высоте колонки сразу над фильтром, затем на половине высоты колонки и сверху колонки, приведены в таблице. Такой отбор проб осуществлялся и на колонке с перегородками.

Химический состав образцов магния

Элемент	Исходный	Дистиллят «фильтр верх»	Дистиллят «фильтр середина»	Дистиллят «фильтр низ»
Na	0,00025	<0,0001	<0,0001	<0,0001
Al	0,009	0,00035	0,0001	0,00006
Mg	основа	основа	основа	основа
Si	0,085	0,003	0,0011	0,00042
P	0,0032	0,0001	0,00005	0,00004
S	0,024	0,01	0,008	0,0056
Cl	0,0062	0,0044	0,0027	0,0010
K	0,0001	0,00027	0,00015	0,00020
Ca	0,004	0,00035	0,00017	0,00007
Ti	0,0005	0,00027	0,00019	0,00017
Cr	0,0002	<0,00002	<0,00002	<0,00002
Mn	0,04	0,0015	0,0002	0,00004
Fe	0,0033	0,0003	0,0004	0,00042
Ni	0,0019	<0,00003	<0,00003	<0,00003
Cu	0,00093	<0,00004	<0,00004	<0,00004
Zn	0,007	0,0083	0,007	0,005
Se	0,002	0,00041	0,00029	0,0003
Br	0,0015	0,00042	0,0003	0,00035
Sn	0,0026	0,0008	0,0005	0,0001
Pb	<0,0002	<0,0002	<0,0002	<0,0002

Как видно из таблицы, при рафинировании магния методом сублимации, происходит очистка магния от натрия, алюминия, кремния, фосфора, серы, кальция, хрома, марганца, железа, никеля, меди, селена, олова. Незначительная очистка происходит от титана и калия. Магний, имеющий такую чистоту по примесям, может применяться для восстановления тетраоксида циркония с целью получения циркониевой губки повышенной чистоты и проведения исследований свойств этой циркониевой губки. Микротвердость магния, рафинированного методом сублимации, составила 290...310 МПа, что меньше, чем у исходного (410...420 МПа).

Микроструктура исходного образца магния приведена на рис. 5, а микроструктура магния после дистилляции – на рис. 6.



Рис. 5. Микроструктура исходного образца магния



Рис. 6. Микроструктура магния после дистилляции

Если микроструктура исходного магния была мелкозернистой со многими включениями, то после рафинирования методом сублимации микроструктура магния сильно изменилась. Она после дистилляции имеет чистое большое зерно, так как количество примесей в магнии после дистилляции значительно меньше, чем в исходном магнии. Магний, полученный рафинированием методом сублимации в высоком вакууме, значительно чище, чем исходный.

## ВЫВОДЫ

Методом сублимации получен магний высокой чистоты, исследован его состав, структура и твердость. Магний такой чистоты может успешно применяться при получении циркония реакторной чистоты методом магниетермического восстановления.

## 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. *Магниетермия*. 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 сублима-

ции // *Труды XIX Международной конференции по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению*, 6–11 сентября 2010 г., Алушта, Крым, с. 192-193.

*Статья поступила в редакцию 02.11.2017 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 магністермічної технології отримання цирконію. Оскільки цирконій є дуже активним металом, то у процесі відновлення усі домішки, які є у 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  $ZrCl_4$ .

## HIGH PURITY MAGNESIUM PRODUCTION

*Y.P. Bobrov, V.D. Virich, P.N. Vjugov, N.P. Vjugov, S.D. Lavrinenko, M.M. Pylypenko, I.G. Tantsyura*

The works on the creation of magnesium-thermal technology for zirconium are providing in Ukraine. As zirconium is a very active metal, it is during the process of recovery all the impurities in the zirconium tetrachloride and magnesium will pass to zirconium. Therefore, obtaining of pure zirconium tetrachloride and magnesium is necessary. Magnesium is used for the recovery of zirconium tetrachloride, must be pure on the content of interstitial impurities and impurities which have a large cross-section of thermal neutron capture. This work is devoted to refining of magnesium by sublimation and produced of high pure magnesium for recovery of  $ZrCl_4$ .