



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104583425 B

(45)授权公告日 2016.09.21

(21)申请号 201380043674.3

(22)申请日 2013.07.18

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 104583425 A

(43)申请公布日 2015.04.29

(30)优先权数据
13/585,094 2012.08.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日
2015.02.16

(86)PCT国际申请的申请数据
PCT/US2013/050974 2013.07.18

(87)PCT国际申请的公布数据
W02014/028161 EN 2014.02.20

(73)专利权人 ATI资产公司
地址 美国俄勒冈州

(72)发明人 斯科特·科芬

阿内尔·M·法哈多

(74)专利代理机构 北京律盟知识产权代理有限
责任公司 11287

代理人 林斯凯

(51)Int.Cl.
G22B 9/10(2006.01)
G22B 26/22(2006.01)
G22B 34/14(2006.01)
G22C 23/00(2006.01)

(56)对比文件
US 4891065 ,1990.01.02,
CN 101403046 A,2009.04.08,
CN 101560610 A,2009.10.21,
JP 平2-47237 A,1990.02.16,

审查员 王燕

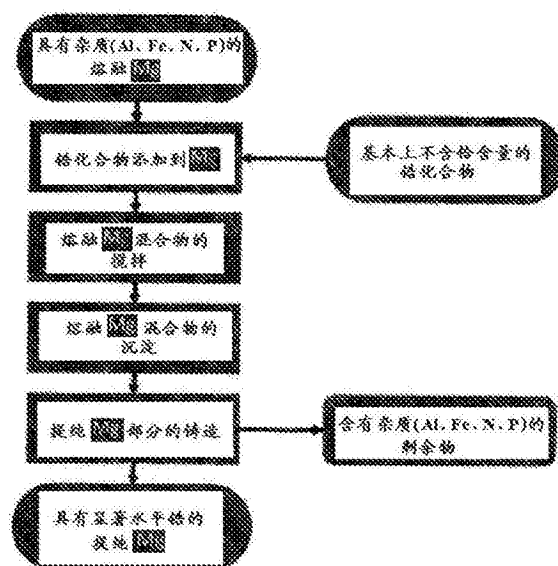
权利要求书5页 说明书15页 附图3页

(54)发明名称

用于减少镁中杂质的方法、提纯的镁和锆金属生产

(57)摘要

一种用于减少镁中杂质的方法包括：在容器中组合含锆材料与包含不多于1.0重量%总杂质的熔融低杂质镁以提供混合物；将混合物保持在熔融状态一段时间足以允许至少一部分的含锆材料与至少一部分的杂质反应并且形成金属间化合物；以及从至少一部分的金属间化合物分离混合物中至少一部分的熔融镁以提供提纯的镁，其中相比于低杂质镁，提纯的镁包含增大水平的锆，其中提纯的镁包含大于1000ppm锆，并且其中相比于低杂质镁，提纯的镁包括降低水平的除锆以外的杂质。本发明还公开了包含至少1000ppm锆的提纯的镁和使用镁还原剂生产锆金属的方法。



1. 一种用于减少镁中杂质的方法,所述方法包括:

在容器中合并含锆材料与包含不多于1.0重量%总杂质的熔融低杂质镁以提供混合物;

将所述混合物保持在熔融状态一段时间足以允许至少一部分所述含锆材料与至少一部分所述杂质反应并且形成金属间化合物;以及

从至少一部分所述金属间化合物分离所述混合物中至少一部分所述熔融镁以提供提纯的镁,其中相比于所述低杂质镁,所述提纯的镁包含增大水平的锆,其中所述提纯的镁中锆的所述水平大于1000ppm锆,以及其中相比于所述低杂质镁,所述提纯的镁包含降低水平的除锆以外的杂质。

2. 根据权利要求1所述的方法,其中所述低杂质镁包含不多于0.5重量%的其他元素。

3. 根据权利要求1所述的方法,其中所述低杂质镁包含不多于0.3重量%的其他元素。

4. 根据权利要求1所述的方法,其中所述低杂质镁包含不多于0.02重量%铝。

5. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含锆材料包含锆金属和基于锆的化合物的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含锆材料包含基于锆的化合物,其中所述基于锆的化合物包含一种或多种金属元素和一种或多种非金属元素,以及其中所述基于锆的化合物中所述金属元素包含多于90重量%锆。

7. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含锆材料包含四氯化锆、氧化锆、氮化锆、硫酸锆、四氟化锆、 Na_2ZrCl_6 和 K_2ZrCl_6 的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含锆材料包含核级锆。

9. 根据权利要求8所述的方法,其中所述核级锆包含:至少99.5重量%锆;0至100ppm铅;0至250ppm碳;0至1400ppm氧;0至50ppm氮;0至1300ppm氯;0至75ppm铝;0至0.5ppm硼;0至0.5ppm镉;0至20ppm钴;0至30ppm铜;0至200ppm铬;0至1500ppm铁;0至50ppm锰;0至50ppm钼;0至70ppm镍;0至120ppm硅;0至50ppm钛;0至50ppm钨;以及0至3ppm铀。

10. 根据权利要求1所述的方法,其中所述含锆材料包含核级四氯化锆。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中所述核级四氯化锆包含所述下列水平的杂质,其中相对于所述四氯化锆中所述锆含量计算所述杂质浓度:0至100ppm铅;0至250ppm碳;0至1400ppm氧;0至50ppm氮;0至75ppm铝;0至0.5ppm硼;0至0.5ppm镉;0至20ppm钴;0至30ppm铜;0至200ppm铬;0至1500ppm铁;0至50ppm锰;0至50ppm钼;0至70ppm镍;0至120ppm硅;0至50ppm钛;0至50ppm钨;以及0至3ppm铀。

12. 根据权利要求1所述的方法,其包括将所述混合物保持在熔融状态至少30分钟以允许所述含锆材料与所述杂质反应并且形成金属间化合物。

13. 根据权利要求1所述的方法,其包括将所述混合物保持在熔融状态最多至100分钟以允许所述含锆材料与所述杂质反应并且形成金属间化合物。

14. 根据权利要求1所述的方法,其包括将所述混合物保持在熔融状态30分钟至100分钟以允许所述含锆材料与所述杂质反应并且形成金属间化合物。

15. 根据权利要求1所述的方法,其还包括增强所述混合物的均匀性。

16. 根据权利要求15所述的方法,其包括在所述混合物中诱发对流。

17. 根据权利要求16所述的方法,其中通过在所述容器中加热所述混合物的下部区和

在所述容器中冷却所述混合物的上部区的至少一种在所述混合物中诱发对流。

18. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.10重量%的除镁和锆以外的元素。

19. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.007重量%铝。

20. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.0001重量%硼。

21. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.002重量%镉。

22. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.01重量%铅。

23. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.06重量%铁。

24. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.01重量%锰。

25. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.005重量%氮。

26. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.005重量%磷。

27. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.02重量%钛。

28. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含大于1000ppm最高至3000ppm锆。

29. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述提纯的镁包含:

不多于0.007重量%铝;

不多于0.0001重量%硼;

不多于0.002重量%镉;

不多于0.01重量%铅;

不多于0.06重量%铁;

不多于0.01重量%锰;

不多于0.005重量%氮;

不多于0.005重量%磷;

不多于0.02重量%钛; 以及

大于1000ppm锆。

30. 根据权利要求29所述的方法, 其中所述提纯的镁包含大于1000ppm最高至3000ppm锆。

31. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述容器为覆盖的低碳钢罐和未覆盖的低碳钢罐的一种。

32. 根据权利要求31所述的方法, 其中所述钢罐具有至少1000加仑的液体容量。

33. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述含锆材料是为颗粒材料、粉末、切屑和箔中的一种的固体。

34. 根据权利要求1所述的方法, 其中所述含锆材料为小于80目的颗粒形式。

35. 根据权利要求1所述的方法, 其中在所述保持步骤中由锆与杂质之间的反应形成的所述金属间化合物包含二元金属间化合物。

36. 根据权利要求35所述的方法, 其中所述二元金属间化合物包含 Zr_4Al_3 、 $ZrFe_2$ 和 $ZrMn_2$ 的至少一种。

37. 根据权利要求1所述的方法, 其中在所述熔融镁中的至少一部分所述金属间化合物沉淀至所述容器的底部区域。

38. 根据权利要求1所述的方法, 其中从在所述容器的下部区域的包含金属间化合物的材料中分离在所述容器的上部区域的熔融镁。

39. 一种用于减少镁中杂质的方法, 所述方法包括:

在容器中合并至少一种含锆材料与包含不多于1.0重量%总杂质的熔融低杂质镁以提供混合物, 所述含锆材料选自锆金属、四氯化锆、氧化锆、氮化锆、硫酸锆、四氟化锆、 Na_2ZrCl_6 和 K_2ZrCl_6 ;

将所述混合物保持在熔融状态至少30分钟以允许至少一部分所述含锆材料与至少一部分所述杂质反应并且形成金属间化合物; 以及

从至少一部分所述金属间化合物中分离所述混合物中至少一部分所述熔融镁以提供提纯的镁, 其中相比于所述低杂质镁, 所述提纯的镁包含降低水平的除锆以外的杂质并且包含大于1000ppm锆。

40. 根据权利要求39所述的方法, 其中所述低杂质镁包含不多于0.02重量%铝。

41. 根据权利要求39所述的方法, 其中所述含锆材料包含核级锆, 所述核级锆包含: 至少99.5重量%锆; 0至100ppm钆; 0至250ppm碳; 0至1400ppm氧; 0至50ppm氮; 0至1300ppm氯; 0至75ppm铝; 0至0.5ppm硼; 0至0.5ppm镉; 0至20ppm钴; 0至30ppm铜; 0至200ppm铬; 0至1500ppm铁; 0至50ppm锰; 0至50ppm钼; 0至70ppm镍; 0至120ppm硅; 0至50ppm钛; 0至50ppm钨; 以及0至3ppm铀。

42. 根据权利要求39所述的方法, 其中所述含锆材料包含四氯化锆, 所述四氯化锆包含所述下列水平的杂质, 其中相对于所述四氯化锆中所述锆含量计算所述杂质浓度: 0至100ppm钆; 0至250ppm碳; 0至1400ppm氧; 0至50ppm氮; 0至75ppm铝; 0至0.5ppm硼; 0至0.5ppm镉; 0至20ppm钴; 0至30ppm铜; 0至200ppm铬; 0至1500ppm铁; 0至50ppm锰; 0至50ppm钼; 0至70ppm镍; 0至120ppm硅; 0至50ppm钛; 0至50ppm钨; 以及0至3ppm铀。

43. 根据权利要求39所述的方法, 其包括将所述混合物保持在熔融状态至少30分钟最多至100分钟以允许所述含锆材料与所述杂质反应并且形成金属间化合物。

44. 根据权利要求39所述的方法, 其中所述提纯的镁包含不多于0.10重量%的除镁和锆以外的元素。

45. 根据权利要求44所述的方法, 其中所述提纯的镁包含大于1000ppm最高至3000ppm锆。

46. 根据权利要求39所述的方法, 其中所述提纯的镁包含:

不多于0.007重量%铝;

不多于0.0001重量%硼;

不多于0.002重量%镉;

不多于0.01重量%钆;

不多于0.06重量%铁;

不多于0.01重量%锰;

不多于0.005重量%氮;

不多于0.005重量%磷;

不多于0.02重量%钛; 以及

大于1000ppm锆。

47. 根据权利要求46所述的方法, 其中所述提纯的镁包含大于1000ppm最高至3000ppm锆。

48. 一种生产锆金属的方法, 所述方法包括:

反应四氯化锆与包含大于1000ppm最高至3000ppm锆的镁还原剂以提供包含锆金属和氯化镁盐的反应产物; 以及

从所述反应产物中分离至少一部分所述锆金属。

49. 根据权利要求48所述的方法, 其中所述镁还原剂基本上由如下物质组成:

大于1000ppm最高至3000ppm锆;

镁;

0重量%至0.007重量%铝;

0重量%至0.0001重量%硼;

0重量%至0.002重量%镉;

0重量%至0.01重量%铅;

0重量%至0.06重量%铁;

0重量%至0.01重量%锰;

0重量%至0.005重量%氮;

0重量%至0.005重量%磷; 以及

0重量%至0.02重量%钛。

50. 根据权利要求48所述的方法, 其中所述镁还原剂由如下物质组成:

1000至3000ppm锆;

镁; 以及

附带的杂质。

51. 根据权利要求48所述的方法, 其中所述镁还原剂由如下物质组成:

1000至3000ppm锆;

镁;

0重量%至0.007重量%铝;

0重量%至0.0001重量%硼;

0重量%至0.002重量%镉;

0重量%至0.01重量%铅;

0重量%至0.06重量%铁;

0重量%至0.01重量%锰;

0重量%至0.005重量%氮;

0重量%至0.005重量%磷; 以及

0重量%至0.02重量%钛。

52. 根据权利要求48所述的方法, 其中反应四氯化锆与镁还原剂以提供反应产物包括在第一室中熔化所述镁还原剂和和第二室中升华所述四氯化锆, 以及允许四氯化锆蒸气与所述熔融镁接触并反应并且产生所述反应产物。

53. 根据权利要求48所述的方法, 其中所述反应产物包含主要由锆金属组成的层和主要由氯化镁盐组成的层, 以及其中进一步分离所述两个层。

54. 根据权利要求53所述的方法, 其中主要由锆金属组成的所述分离层在真空下蒸馏以除去剩余的盐, 以及所述锆产物为包括来自通过除去氯化镁留下的空位的孔隙的锆海绵。

用于减少镁中杂质的方法、提纯的镁和锆金属生产

技术领域

[0001] 本公开涉及用于减少镁中杂质的方法。本公开还涉及提纯的镁。本公开进一步涉及使用镁作为还原剂制备锆金属的方法。

[0002] 发明背景

[0003] 目前镁金属的主要市场在于与铝的合金化。某些含镁铝合金的强度和轻重量使得合金很好地适合用于各种航空和航天、汽车和电子零件。在精炼有色金属的工艺中,以及在钛和锆金属的生产中,镁金属也常用作脱硫剂。在生产钛金属的著名的克罗尔(Kroll)工艺中,根据下列方程式,通过在高温下与过量的液态镁反应, TiCl_4 被还原为钛金属:

[0004] $2\text{Mg}(\text{l}) + \text{TiCl}_4(\text{g}) \rightarrow 2\text{MgCl}_2(\text{l}) + \text{Ti}(\text{s})$

[0005] 氯化镁产物可进一步被精炼回镁。在还原过程中产生的多孔金属钛海绵可通过过滤或加热真空蒸馏提纯。

[0006] 自20世纪50年代以来,锆金属的工业生产已主要依赖镁作为还原剂的使用。在典型的锆金属生产方法中,需要大约一份数的镁(按重量计)作为还原剂以根据克罗尔还原工艺著名的改编由氯化锆(IV)(即,四氯化锆)产生一份数的锆金属海绵。考虑到生产每单位锆金属克罗尔工艺需要的镁的重要的量,存在于镁中的任何杂质的至少一部分将掺入锆产品中。因此,为了生产高纯的锆产品仔细地控制用于克罗尔工艺镁的质量是重要的。

[0007] 在锆生产中有很大大关系的杂质包括,例如,铁、铝和氮,并且所有这些元素可作为杂质存在于镁还原剂中。铁为用于镁精炼设备的构建的普通材料,并且尽管铁在熔融的镁中具有相对低的溶解度(在800°C大约0.12重量%(weight percent)),这种杂质水平依然表示在通过克罗尔工艺生产的锆金属中铁杂质的重要潜在原因之一。镁还原剂中铝污染物可来自夹带在镁生产中用作起始材料盐水中的铝硅酸盐。当液态镁接触环境空气时,氮杂质可在镁中形成,并且尽管在镁精炼的过程中使用覆盖气体,但对于氮污染物的这种模式仍存在显著的机会。

[0008] 锆生产,不像使用镁的许多其他工艺,需要满足对杂质水平的严格限制。最优质的锆金属为高纯的并且未与其他元素成合金,并且实现这种水平的纯度要求起始材料的明智的管理。作为例子,最优质的锆包含小于1000ppm铁和小于100ppm铝。由于开发新合金以及随着时间推移锆客户寻求改善它们的产品,对锆的杂质限制预期变得甚至更限制性。因为它与锆形成氮化物,所以氮在锆中为尤其有害的杂质。过度的氮可导致大的氮化锆区域,其在锆熔化过程中不可溶并且可显著地降低产品质量。在铸造锆金属中的氮化锆掺杂物为相对硬区域并且当锆金属工作时可为空隙和裂纹的来源。

[0009] 因此,提供用于减少镁中的杂质的方法将为有利的,所述镁在通过克罗尔工艺生产锆金属中用作还原剂,从而提高锆金属产品的纯度。更一般地,提供用于减少镁中的杂质的改善的方法将为有利的,所述镁提供用于任何终端用途。

发明概要

[0010] 本公开的一方面指向用于减少镁中杂质的方法。所述方法包括在容器中合并含锆

材料与包含不多于1.0重量%总杂质的熔融低杂质镁以提供混合物。将混合物保持在熔融状态一段时间足以允许至少一部分的含锆材料与至少一部分的杂质反应并且形成金属间化合物。从至少一部分的金属间化合物分离混合物中至少一部分的熔融镁以提供提纯的镁。相比于低杂质镁,提纯的镁包含增大水平的锆,并且提纯的镁中锆水平大于1000ppm。相比于低杂质镁,提纯的镁还包含降低水平的除锆以外的杂质。

[0011] 本公开的另一方面指向用于减少镁中杂质的方法。所述方法包括在容器中合并至少一种含锆材料与包含不多于1.0重量%总杂质的熔融低杂质镁以提供混合物,所述含锆材料选自锆金属、四氯化锆、氧化锆、氮化锆、硫酸锆、四氟化锆、 Na_2ZrCl_6 和 K_2ZrCl_6 。将混合物保持在熔融状态至少30分钟以允许至少一部分的含锆材料与至少一部分的杂质反应并且形成金属间化合物。从至少一部分的金属间化合物分离混合物中至少一部分的熔融镁以提供提纯的镁,其中相比于低杂质镁,提纯的镁包含降低水平的除锆以外的杂质并且包含大于1000ppm锆。

[0012] 根据本公开的进一步方面指向提纯的镁,其基本上由大于1000ppm最高至3000ppm锆、镁和附带的杂质组成。在一个非限制性的形式中,提纯的镁基本上由如下物质组成:大于1000ppm最高至3000ppm锆;镁;0重量%至0.007重量%铝;0重量%至0.0001重量%硼;0重量%至0.002重量%镉;0重量%至0.01重量%钪;0重量%至0.06重量%铁;0重量%至0.01重量%锰;0重量%至0.005重量%氮;0重量%至0.005重量%磷;和0重量%至0.02重量%钛。

[0013] 根据本公开的进一步方面指向生产锆金属的方法。所述方法包括:反应四氯化锆与包含大于1000ppm最高至3000ppm锆的镁还原剂以提供包含锆金属和氯化镁盐的反应产物;以及从反应产物中分离至少一部分的锆金属。在所述方法的某些实施例中,镁还原剂基本上由如下物质组成:大于1000ppm最高至3000ppm锆;镁;0重量%至0.007重量%铝;0重量%至0.0001重量%硼;0重量%至0.002重量%镉;0重量%至0.01重量%钪;0重量%至0.06重量%铁;0重量%至0.01重量%锰;0重量%至0.005重量%氮;0重量%至0.005重量%磷;和0重量%至0.02重量%钛。

[0014] 在考虑本发明某些非限制性实施例的下述详细描述时,读者应理解本发明的前述细节和优势以及其他。在制备和/或使用本发明内的实施例时,读者还可领会本发明此类另外的细节和优势。

附图说明

[0015] 通过参考附图可更好地理解本发明的特征和优势,其中:

[0016] 图1为绘制镁的铝含量(重量百分比)作为对在此讨论的某些镁提纯试验的沉淀时间的函数的曲线图;

[0017] 图2为描述根据本公开用于提纯镁的方法的非限制性实施例的流程图;以及

[0018] 图3为用于实施根据本公开用于提纯镁的方法的装置的非限制性实施例的示意图。

具体实施例

[0019] 本说明书中描述并阐明了各种实施例以提供对公开方法的步骤和使用的全面理

解。应理解,本说明书中描述并阐明的各种实施例为非限制性和非详尽的。因此,本发明不被本说明书中公开的各种非限制性和非详尽的实施例的描述所限制。在适当的情况下,与各种实施例有关的描述的特征和特性可与其他实施例的特征和特性组合。此类修改和变化旨在包括在本说明书的范围内。这样,可修正权利要求以叙述在本说明书中清楚地或固有地描述的或另外由本说明书清楚地或固有地支持的任何步骤、限制、特征和/或特性。此外,申请人保留修正权利要求的权利以肯定地放弃(disclaim)存在于现有技术中的步骤、限制、特征和/或特性,无论此类特征是否在此明确地描述。因此,任何此类修正遵守35U.S.C.第112节第一段和35U.S.C.第132(a)的要求。本说明书中公开和描述的各种实施例可包括如在此不同描述的步骤、限制、特征和/或特性、由如在此不同描述的步骤、限制、特征和/或特性组成或基本上由如在此不同描述的步骤、限制、特征和/或特性组成。

[0020] 除非另有说明,否则任何专利、出版物或在此指出的其他公开材料以其全部内容通过参考的方式并入本说明书,但参考程度仅限于并入的材料不与现有的定义、陈述或在本说明书中清楚地阐明的其他公开材料冲突的程度。这样,且在必要的程度内,如在本说明书中阐明的明确的公开代替以参考的方式并入在此的任何冲突材料。所述以参考的方式并入本说明书,但与现有的定义、陈述或在此阐明的其他公开材料冲突的任何材料或其中的部分仅在并入的材料和现有的公开材料之间不产生冲突的程度内并入。申请人保留修正本说明书的权利以清楚地叙述以参考方式并入在此的任何主题或其中的部分。

[0021] 除非另有说明,否则语法冠词“一个(种)(one)”、“一个(a)”、一种(an)”、和“该”,如果并且如在本说明书中使用,其旨在包括“至少一个(种)”或“一个(种)或多个(种)”。因此,冠词在本说明书中用来指一个(种)或多于一个(种)(即,指“至少一个(种)”)冠词的语法对象。通过举例的方式,“组分”意指考虑一种或多种组分,且因此,可能地,多于一种组分被考虑和可被采用或用于所述实施例的实施。此外,除非用法的上下文另有要求,否则单数名词的使用包括复数,并且复数名词的使用包括单数。

[0022] 本说明书中公开和描述的各种实施例指向用于减少镁中杂质含量的方法。对于使用在此描述的方法的实施例生产的提纯的镁金属的在此讨论的一个非限制性应用为作为用于生产锆金属的克罗尔工艺中的还原剂。然而,应理解,根据本方法提纯的镁可用于任何其他合适的应用。如在此使用,短语“提纯的镁”和相似的短语指包含相对于一些先前状态的降低水平杂质的镁,并且此类短语不必要地受限于不含杂质的镁。

[0023] 在许多使用镁的工艺中,不要求高纯度镁。例如,铁脱硫工艺和铝合金化应用中普遍不要求高纯度镁,其中可理解地分别较少关注镁中铁和铝污染物。甚至在镁用作还原剂以生产钛金属的工艺中,通常通过用于精炼镁的标准实践来满足对于镁的传统杂质目标。然而,在某些其他工艺中,对包括含不多于非常低水平杂质的镁存在要求。

[0024] 美国专利No.2,779,672描述了用四氯化钛(TiCl_4)提纯熔融镁的方法。通过将大约1份数的 TiCl_4 鼓泡到53份数的液态镁中并且允许随后的沉淀,在镁内实现20ppm的铁含量。这与镁中270ppm的初始铁含量比较。还报道了使用这种处理的锰和铝杂质的减少。尽管杂质中的这些减少,该工艺在钛杂质水平还产生六倍增大,从40ppm增大至240ppm。钛被跟踪为锆金属生产中的杂质,习惯上限值通常比100ppm小的多。因此,通过美国‘672专利的方法制备的镁不可适合用作锆金属生产的还原剂。氮也被跟踪为锆生产中的杂质,并且美国‘672专利的工艺未论及镁中氮杂质的减少。

[0025] 尽管传统地用于精炼和铸造镁的本方法不包括锆或锆化合物的添加,但文献中已描述了锆化合物用于镁精炼的方法。英国专利No.591,225教导了通过添加锆化合物提纯镁合金的方法。在‘225专利中描述的工艺的实施例中,通过向镁添加氯化钠和四氯化锆的混合物,包含1%-12%铝的镁合金中铁含量从410ppm减少至45ppm。‘225专利提议添加到镁的锆化合物的量不是决定性的,只要它超过存在于初始镁熔化物的铁的量。提纯的镁合金中锆的最终含量报道为低于检测。然而,‘225专利未教导通过添加四氯化锆的例如镁中氮含量的任何减少。

[0026] 考虑到锆用作镁金属的晶粒细化剂,在‘225专利生产的最终铸造镁产品中报道的锆的不存在是值得注意的。不希望受限于任何特定理论,据信,两个因素可对‘225专利镁产品溶液中锆的不存在负责。第一,已知随着合金铝的添加,镁中锆溶解度下降。参见,例如,V.M.Babkin, *Metallovedenie I Termicheskaya Obrabotka Metallov* 1968,3,第61页-第64页。‘225专利的合金一般包含3%-12%铝,从而降低锆溶解度。第二,‘225专利中,金属间化合物如 $ZrAl_3$ 、 Zr_3Al_4 和 $ZrAl_3$ 消耗许多添加到镁中的锆化合物,其阻止锆提纯合金。在两种情况中,本发明人相信,由于镁合金中合金化的铝的存在,‘225专利的方法中作为提纯剂锆的效率显著地受到限制。在本发明的方法中,待提纯的镁优选包含不多于0.02重量%铝。

[0027] 如上讨论,用作还原剂的镁中某些合金化元素诸如,例如,铝的存在,可完全或部分地降低锆提纯方案的有效性。因为它们未广泛地论及镁中潜在地问题杂质元素,所以用于提纯的镁的现有技术提供的指导远不充足。另外,尤其是考虑到锆金属越来越严格的纯度目标,由于其他元素可作为锆最终产品中杂质变得掺入,所以用于锆生产的还原剂镁中多于非常少水平的铝和/或其他元素的存在可为不合适的。

[0028] 根据本公开,公开了用于提纯低杂质镁的方法。如在此使用,“低杂质镁”意指包含不多于总共1.0重量%除镁以外的元素的镁。在某些优选实施例中,镁可包含不多于0.5重量%,或更优选不多于0.3重量%的其他元素。其他元素,其在此可称为镁中“杂质”,可包括,但不必要地局限于,铝、铁、锰、氮、磷和钛。低杂质镁中铝的初始浓度优选不大于0.02重量%。大于0.02重量%的起始铝浓度可延长沉淀时间和/或增大用于本公开方法的含锆材料的剂量。

[0029] 在某些非限制性实施例中,根据本公开镁方法处理的提纯的镁包含不多于0.10重量%的除镁和锆以外的元素。各种杂质元素,如果存在于根据本公开方法的某些非限制性实施例制备的提纯的镁的非限制性实施例中,可以不超过下列容许的水平的浓度存在于提纯的镁中:

[0030] 铝:不多于0.007重量%;优选不多于0.005重量%;并且更优选不多于0.004重量%。

[0031] 硼:不多于0.0001重量%;优选不多于0.00007重量%;并且更优选不多于0.00005重量%。

[0032] 镉:不多于0.002重量%;优选不多于0.0001重量%;并且更优选不多于0.00005重量%。

[0033] 铅:不多于0.01重量%;优选不多于0.005重量%;并且更优选不多于0.003重量%。

[0034] 铁:不多于0.06重量%;优选不多于0.04重量%;并且更优选不多于0.03重量%。

[0035] 锰:不多于0.01重量%;优选不多于0.008重量%;并且更优选不多于0.006重量%。

[0036] 氮:不多于0.005重量%;优选不多于0.004重量%;并且更优选不多于0.003重量%。

[0037] 磷:不多于0.005重量%;优选不多于0.004重量%;并且更优选不多于0.003重量%。

[0038] 钛:不多于0.02重量%;优选不多于0.01重量%;并且更优选不多于0.005重量%。

[0039] 根据本公开方法的某些非限制性实施例制备的提纯的镁的一个非限制性实施例包含:不多于0.007重量%铝;不多于0.0001重量%硼;不多于0.002重量%镉;不多于0.01重量%钎;不多于0.06重量%铁;不多于0.01重量%锰;不多于0.005重量%氮;不多于0.005重量%磷;和不多于0.02重量%钛。该提纯的镁的非限制性实施例还包含大于1000ppm钎,或在其他实施例中包含大于1000ppm最高至3000ppm钎。

[0040] 尽管应严格地限制用于各种应用的镁中各种杂质元素的水平,如上讨论,所述应用包括用作用于生产锆金属的还原剂,但本发明人推断镁中锆杂质的水平不需要受限制,如果镁在克罗尔工艺中待用作还原剂以由四氯化锆生产锆金属。实际上,如下述进一步阐明,根据本公开方法处理以减少杂质的镁产品中锆的存在,为积极的指示,即杂质元素诸如,例如,铝、铁和氮未以超过允许的限制的水平存在于镁产品中。根据本公开方法的包含保留的锆的提纯的镁可在锆金属生产中用作还原剂,而基本上对锆金属终端产品无任何消极的影响。另外,此类镁可用于镁中锆的存在没有问题的其他应用。

[0041] 一个潜在的问题,其就根据在此方法通过提纯工艺生产的镁中锆的存在而论可为有问题的,为钎可与锆缔合。钎常在锆石矿石中天然地与锆混合。锆中钎的天然浓度通常为1重量%-4重量%,普通值为约2.3重量%,并且该浓度可足以实质上降低用于金属的某些用途的要求的锆纯度。例如,在用于核应用的锆的制造中,从锆中分离钎为必不可少的处理步骤。如果,例如,1000ppm剂量的包含典型混合水平钎的锆存在于锆金属生产中用作还原剂的镁中,约23ppm的钎可存在于最终铸造锆产品中。核级锆可包含不多于非常少水平的钎并且,例如,甚至23ppm钎的添加可危及满足核级锆金属的典型纯度标准的成功。如果根据本公开方法提纯的镁将用作还原剂以制备核级锆金属,用于提纯镁的锆和或锆化合物优选为核级或另外已被处理以从锆中分离钎。

[0042] 根据用于增大镁纯度的本公开方法的实施例,在铸造熔融镁之前,在保持容器中至少一种含锆材料添加到熔融低杂质镁中。如在此使用“含锆材料”为锆金属和基于锆的化合物的一种。如在此使用,“基于锆的化合物”意指包含一种或多种金属元素和一种或多种非金属元素的化合物,并且其中金属元素可仅由锆组成或可包含多于90重量%锆。根据在此方法的一个非限制性实施例,基于锆的化合物为四氯化锆,其优选为核级四氯化锆。可用于根据本公开方法的实施例的基于锆的化合物的另外的示例包括如下物质:氧化锆、氮化锆、硫酸锆、四氯化锆和氯锆酸盐、 Na_2ZrCl_6 和 K_2ZrCl_6 。

[0043] 在根据本公开方法镁提纯中作为基于锆的化合物的氧化锆、氮化锆和硫酸锆的使用可为不优选的,因为这些化合物在熔融镁内的分解可产生氧和/或氮杂质。在锆金属生产中用作还原剂的提纯的镁产物中的高氧和/或氮的局部的区域,例如,可引起最终锆海绵含有高密度掺杂物,其可不利地影响锆金属产品的物理完整性。另一方面,四氯化锆作为基于

锆的化合物的使用,将不导致提纯的镁产品中的氧或氮杂质。然而,在熔融镁的存在下,四氯化锆形成高熔点氟化镁(MgF_2)。氟化镁的熔点为约 1263°C ,其相当地高于镁(650°C)和氯化镁(714°C)的熔点。氟化镁可涂覆四氯化锆颗粒,进一步抑制与熔融镁反应或掺入熔融镁,并且因此四氯化锆表示比四氯化锆更不优选的选择。因为在锆海绵生产的传统真空蒸馏步骤中除去了氯化镁盐,所以根据本公开使用以四氯化锆提纯的镁还原剂生产的锆金属产品中下游的氯化物掺杂对锆金属产品构成较低的风险。氯锆酸盐, Na_2ZrCl_6 和 K_2ZrCl_6 比四氯化锆更不优选,这是因为两种盐必须由核级四氯化锆生产并且需要更高成本来提纯。

[0044] 当实施在此方法时保持容器可为适用于反应材料的任何容器。在各种非限制性实施例中,合适的保持容器包括,例如,覆盖的或未覆盖的低碳钢罐。在某些实施例中,钢罐可具有至少1000加仑的液体容量,或在某些实施例中具有1000至1500加仑或更多的液体容量。一旦根据本公开方法处理镁,某些保持容器可改造用于将熔融镁分配入模具或其他铸造零件或装置。

[0045] 随着添加含锆材料后,包含低杂质镁和锆和/或基于锆的化合物的混合物保持在熔融状态一段时间足以添加到熔融低杂质镁中的锆与镁中杂质反应,以及足以通过锆和混合物中的杂质之间反应产生的金属间化合物沉淀至保持容器的底部区域。在所述方法的某些非限制性实施例中,反应发生至足够的程度和允许金属间化合物沉淀至保持容器的底部区域需要的时间为至少30分钟。另外,在所述方法的某些非限制性实施例中,反应和沉淀的时间在30分钟至100分钟的范围内。本领域技术人员,在阅读本公开时,无需过度的努力可确定用于本方法的特定实施例的足以发生反应和沉淀的一段时间。产生的金属间化合物的反应和沉淀需要的最小时间段将受诸如,例如如下的因素影响:被处理的熔融低杂质镁的体积和温度;熔融镁中杂质的性质和浓度;用于提纯镁的锆和/或锆化合物的同一性和浓度;以及保持容器内的混合动力学,其影响反应物在熔融镁的块内的移动。本领域技术人员,在阅读本公开时,可无需过度的努力确定在现有特定条件下用于本方法的特定实施例的足以发生反应和沉淀的一段时间。

[0046] 根据用于提纯镁的方法的一个非限制性实施例,一剂量四氯化锆,并且优选核级四氯化锆形式的含锆化合物,被引入保持容器中的熔融低杂质镁中。固体形式的四氯化锆可直接引入熔融镁。在此类实施例中,没有必要预加热四氯化锆。在某些其他实施例中,锆可以锆金属并且优选核级锆金属的形式添加到熔融低杂质镁中。根据一个非限制性实施例,“核级”锆金属的组成满足列于表1的杂质水平限制,其由稀有金属贸易协会(MMTA)建立:

[0047] 表1

[0048]

元素	水平	单位
Zr+Hf	99.5	重量%最小量
Hf	100	ppm 最大量
C	250	ppm 最大量
O	1400	ppm 最大量
N	50	ppm 最大量
Cl	1300	ppm 最大量
Al	75	ppm 最大量
B	0.5	ppm 最大量
Cd	0.5	ppm 最大量
Co	20	ppm 最大量
Cu	30	ppm 最大量
Cr	200	ppm 最大量
Fe	1500	ppm 最大量
Mn	50	ppm 最大量
Mo	50	ppm 最大量
Ni	70	ppm 最大量

[0049]

Si	120	ppm 最大量
Ti	50	ppm 最大量
W	50	ppm 最大量
U	3	ppm 最大量

[0050] 因此,根据本公开方法的一个实施例,含锆材料为或包括核级锆,所述核级锆包含:至少99.5重量%锆;0至100ppm钆;0至250ppm碳;0至1400ppm氧;0至50ppm氮;0至1300ppm氯;0至75ppm铝;0至0.5ppm硼;0至0.5ppm镉;0至20ppm钴;0至30ppm铜;0至200ppm铬;0至1500ppm铁;0至50ppm锰;0至50ppm钼;0至70ppm镍;0至120ppm硅;0至50ppm钛;0至50ppm钨;以及0至3ppm铀。

[0051] 对于什么构成“核级”氯化锆盐没有工业标准。然而,在根据本公开方法的某些实施例中,含锆材料为或包括核级四氯化锆,所述核级四氯化锆包含下列水平的杂质,其中相对于四氯化锆中锆含量计算杂质浓度:0至100ppm钆;0至250ppm碳;0至1400ppm氧;0至50ppm氮;0至75ppm铝;0至0.5ppm硼;0至0.5ppm镉;0至20ppm钴;0至30ppm铜;0至200ppm铬;0至1500ppm铁;0至50ppm锰;0至50ppm钼;0至70ppm镍;0至120ppm硅;0至50ppm钛;0至50ppm钨;以及0至3ppm铀。

[0052] 在在此方法的非限制性实施例中,固体锆或用于方法的基于锆的化合物可为细小颗粒材料、粉末、切屑、箔形式或表现出相对大表面积对体积的另外的形式。此类形式减

少将含锆材料熔化在熔融镁中以及将材料分散在镁中必要的时间,从而促进锆与熔融镁中杂质的反应。在在此方法的某些实施例中,锆或基于锆的化合物为尺寸上小于80目的颗粒形式并且为无水和易流动的,以促进在熔融镁内快速分散。在阅读本公开时,用于在此方法的锆和基于锆的化合物的其他合适的形式将对本领域技术人员将显而易见。

[0053] 根据本公开用于减少低杂质镁中杂质的方法的一个非限制性实施例包括在容器中合并至少一种含锆材料与包含不多于1.0重量%总杂质的熔融低杂质镁以提供混合物,所述至少一种含锆材料选自锆金属、四氯化锆、氧化锆、氮化锆、硫酸锆、四氟化锆、 Na_2ZrCl_6 和 K_2ZrCl_6 。将混合物保持在熔融状态至少30分钟以允许至少一部分的含锆材料与至少一部分的杂质反应并且形成金属间化合物。从至少一部分的金属间化合物中分离混合物中至少一部分的熔融镁以提供提纯的镁。相比于低杂质镁,提纯的镁具有降低水平的除锆以外的杂质并且包含大于1000ppm锆。在所述方法的某些非限制性实施例中,含锆材料包含核级锆和核级四氯化锆的至少一种,其中每种可具有遵从在此描述的杂质限制的组成。在某些方法实施例中,通过方法生产的提纯的镁包含:不多于0.007重量%铝;不多于0.0001重量%硼;不多于0.002重量%镉;不多于0.01重量%铅;不多于0.06重量%铁;不多于0.01重量%锰;不多于0.005重量%氮;不多于0.005重量%磷;和不多于0.02重量%钛;以及大于1000ppm锆,或大于1000ppm最高至3000ppm锆。在所述方法的某些实施例中,合并步骤包括以每分钟2至3磅四氯化锆的速率合并固体粉末状四氯化锆与熔融低杂质镁以提供混合物。在所述方法的某些实施例中,基于熔融低杂质镁的初始重量,合并步骤包括合并固体粉末状四氯化锆与熔融低杂质镁以提供包含1.0%至1.7%四氯化锆的混合物。在所述方法的某些实施例中,基于熔融低杂质镁的初始重量,合并步骤包括合并固体粉末状四氯化锆与熔融低杂质镁以提供包含1.1%至1.4%四氯化锆的混合物。

[0054] 根据本公开,根据用于增强低杂质镁纯度的方法的一个非限制性实施例,以每分钟2至3磅的速率将固体粉末形式的四氯化锆添加到在保持容器中的熔融低杂质镁中。在某些非限制性实施例中,基于初始熔融镁的重量,将固体粉末状四氯化锆添加到在保持容器中的熔融低杂质镁中以提供在1.0%和1.7%之间,优选1.1%和1.4%之间水平的在混合物中的四氯化锆。在某些非限制性实施例中,基于初始熔融镁的重量,以每分钟2至3磅的速率将固体粉末状四氯化锆添加到在保持容器中的熔融低杂质镁中以提供在1.0%和1.7%之间,优选1.1%和1.4%之间水平的在混合物中的四氯化锆。在一个特定的非限制性示例中,以每分钟2.5至2.6磅的速率将155磅的颗粒四氯化锆添加到保持容器中,所述保持容器包含13,000磅熔融低杂质镁。在所述方法的某些实施例中,可通过舀取部分将四氯化锆手动地添加到镁中。在高体积设定中,可使用采用技术诸如将固体四氯化锆螺旋输送入熔融镁的自动化引入。在两种情况中,为了穿透任何层的可在保持容器内熔融镁顶部表面上的助熔剂(flux),可使用移送管或通过助熔剂层的其他导管将含锆材料引入熔融镁。在使用转移管或其他功能等同导管的情况中,定期清理导管内侧体积(例如,“捅出”)以防止堵塞或含锆材料的意想不到部分引入到镁中,可为必要的或有利的。

[0055] 为了促进锆与熔融低杂质镁中的杂质的反应,可使用传统搅拌/混合技术和设备以增强保持容器中熔融低杂质镁和含锆材料混合物(即,“反应混合物”)的均匀化。增强本方法生产的熔融镁和含锆材料混合物的均匀性的一种可能的方式为在保持容器内诱发对流,例如通过加热保持容器内侧体积的下部区和/或冷却保持容器内侧体积的上部区。在考

虑本公开时,增强熔融镁和含锆材料混合物的均匀性的其他可能的方式将对本领域技术人员显而易见。

[0056] 再次参照上述讨论的非限制性实施例,将四氯化锆添加到熔融低杂质镁以获得1.0%至1.7%四氯化锆剂量之后,可搅拌混合物以改善均匀性。搅拌促进四氯化物化合物完全分散在熔融镁中。一旦四氯化锆分散,助熔(fluxing)化合物诸如,例如,美国专利No.5,804,138中描述的助熔化合物,其含有氯化钾、氯化镁和氟化钙的一种或多种,可添加到混合物中以抑制镁在空气中的氧化。美国专利No.5,804,138以其全部内容以参考方式并入在此。在处理熔融镁过程中助熔剂的使用已被广泛地实践并且本领域技术人员将容易地理解。搅拌可为不连续的以允许混合物沉淀一段时间。不希望受限于任何特定理论,据信,在沉淀期间,当熔融混合物静止时,二元金属间化合物通过锆与熔融镁中杂质的反应形成并且沉淀至保持容器的底部区域。这些金属间化合物可为,例如, Zr_4Al_3 (由锆与铝的反应形成)、 $ZrFe_2$ (锆与铁的反应)和 $ZrMn_2$ (锆与锰的反应)。固体金属间化合物的形成由它们在熔融镁内的不溶性驱动。由于金属间化合物颗粒在直径上生长,所以它们在溶液中变得较不易物理悬浮,并且它们的较高密度使得它们在熔融镁中下沉至保持容器的底部区域。在本领域已知用于镁提纯的浓缩助熔剂,也可添加到混合物中以帮助在熔融镁中杂质的沉淀。例如,在A.W.Brace和F.W.Allen, *Magnesium Casting Technology*(Rheinhold Pub.Co., New York, 1957)中描述了浓缩助熔剂。

[0057] 在本方法中应提供足够的时间,使得形成的金属间化合物沉淀至保持容器的底部区域,从而改善所得的镁产品的纯度。缺乏允许金属间化合物沉淀至保持容器的底部区域的足够的时间,金属间化合物可保持悬浮在熔融镁中并且变得夹带在镁铸造中。举例来说,相对于其中四氯化锆添加到熔融低杂质镁中以获得熔化物中总剂量1.1%至1.4%的四氯化锆的方法实施例,图1绘制了针对四个实验试验试验1-4的保持容器中提纯的镁的铝含量作为时间的函数。通过从容器中舀取熔融镁的小样品(约略地5至10mL)、允许金属凝固以及通过辉光放电质谱法(GD-MS)分析固体金属来获得铝值。随着含铝金属间化合物形成以及通过下落至保持容器的底部区域从提纯熔融镁中物理地分离,铝含量下降。在图1中,X轴上示出的时间刻度在 $t=0$ 开始,所述 $t=0$ 为四氯化锆和精炼助熔剂添加到保持容器中的熔融低杂质镁的时间。从图1明显的是,铝含量水平的变化倾向随时间发生,并且至少一部分的这种变化倾向可归因于每个运行的参数的差异。例如,试验2中低杂质镁具有较高起始水平的铝并且对于保持容器中13,000磅熔融低杂质镁还使用较低剂量的四氯化锆100磅(对比试验2中155磅)。在熔融镁重量的基础上,试验2中使用的较低剂量的四氯化锆导致0.75重量%的最终浓度四氯化锆。试验1-4的每个均使用搅拌器以改善材料的混合。尽管铝含量随时间下降的变化倾向示于图1,绘制于图1的数据清楚地显示,一旦添加含锆材料,铝杂质随时间的减少,以及镁纯度随时间对应的增大。表2列出试验1-4在不同时间测量的铝水平。表3列出试验1-4初始($t=0$)和最终测量的铝水平。

[0058] 表2

[0059]

试验 1		试验 2		试验 3		试验 4	
时间 (分钟)	Al 含量 (ppm)	时间 (分钟)	Al 含量 (ppm)	时间 (分钟)	Al 含量 (ppm)	时间 (分钟)	Al 含量 (ppm)
0	120	0	146	0	101	0	89
10	58	10	130	10	76	10	67
20	82	20	122	20	79	20	63
30	73	30	139	30	75	30	72
40	73	40	125	40	68	40	68
50	70	50	113	50	70	50	60
60	68	60	107	60	64	60	66
67	61	90	95	140	64	80	65
82	59	120	90	150	53	90	67
97	59	150	77	175	55	103	62
127	41	180	73	185	61	125	65
147	35	190	63	205	58	143	66
162	30	200	64	232	60	163	66
177	25	215	59	252	56	180	65
		235	57				
		250	58				
		270	52				

[0060] 表3

[0061]

试验	未处理的镁中铝水平 (ppm)	ZrCl ₄ 处理的镁中铝水平 (ppm)
1	120	25
2	146	52
3	101	56
4	89	65

[0062] 在另一实验中,根据上述非限制性方法实施例用四氯化锆处理熔融镁并且然后铸造为棒。从清单中慎重地选择来自各种未处理批次的镁铸件、同时用处理的镁生产的镁铸件,以定义存在于基线(未处理)生产工艺中最低可能的杂质水平。处理和未处理的镁两者均用相同的助熔剂接受相同的精炼程序以便排除处理和未处理的样品之间在精炼程序中的任何差异。不像试验1-4的方法论,在沉淀期间不进行元素分析但仅在最终铸件产品上进行。从处理的镁中取七个样品,所述七个样品通过钻孔铸件棒获得。从未处理的镁中取五个

钻孔的样品。对于除了碳和氮的大多数元素通过电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)化学地分析样品,所述碳通过燃烧和红外光谱测量,所述氮通过凯式(Kjeldahl)消煮测量。两组样品的杂质分布总结于表3。明显的是,四氯化锆处理显著地降低了镁中铝、铁、氮和磷杂质的水平。另外,这种处理不改变硼和镉的水平,这两种元素在核级锆中受到最严格地控制。尽管此时尚未明确地确定起因,但只有锰表现出可归因于四氯化锆处理的增加。

[0063] 表3

元素	未处理的镁中水平 (ppm, 除非另有指示)	ZrCl ₄ 处理的镁中水平 (ppm, 除非另有指示)
Al	53 ± 2	<30
B	<0.7	<0.7
C	28 ± 4	<20
Ca	<50	<50
Cd	<1	<1
Cu	<40	<40
Fe	304 ± 9	<100
Mg	99.92%	99.94%
Mn	<40	50 ± 2
N	22 ± 6	5.9 ± 0.4
Na	<50	<50
Ni	<10	<10
P	26 ± 3	5.3 ± 0.8
Pb	<50	<50
Si	<50	<50
Sn	<50	<50
Ti	<50	<50
Zr	N/A	1214 ± 195

[0065] 考虑示于表2和表3的数据,明显的是,四氯化锆剂量添加到熔融低杂质镁中相当降低了镁中若干杂质的水平,导致铸件镁产品具有显著改善的化学纯度。同预料的一样,处理的铸件镁中锆水平增大。然而,锆含量的增大是不重要的,并且在一些情况下为优势,如果镁用于镁中锆水平是容许的工艺中。具体地,当提纯的镁用作通过克罗尔工艺生产锆金属的还原剂时,就锆金属产率的增大而言,镁的增大的锆含量可提供优势。这样,考虑到镁中锆的存在将不降低杂质并且可改善锆金属的产率,据信,打算用于锆金属生产的镁中锆的传统规范限制可显著增大。当然,可由根据本公开使用镁提纯方法引起的增大水平的锆,

对于镁的使用可为有问题的,其中锆被认为是镁中不期望的杂质。

[0066] 根据在此公开的提纯方法处理的提纯的镁的某些非限制性实施例包含大于1000ppm锆。另外,根据在此公开的提纯方法处理的提纯的镁产品的某些实施例包含大于1000ppm最高至3000ppm锆。提纯的镁的非限制性实施例还可包含杂质诸如,例如,以任何组合示于表4的杂质的主要的、优选的或更优选的浓度的任一种。表4中所有的浓度为重量百分比。

[0067] 表4

[0068]

元素	不多于	优选不多于	更优选不多于
Al	0.007	0.005	0.004
B	0.0001	0.00007	0.00005
Cd	0.002	0.0001	0.00005
Hf	0.01	0.005	0.003
Fe	0.06	0.04	0.03
Mn	0.01	0.008	0.006
N	0.005	0.004	0.003
P	0.005	0.004	0.003
Ti	0.02	0.01	0.005
Si	0.006	0.005	0.003
Cu	0.005	0.004	0.003
Ni	0.002	0.001	0.0007
Ca	0.008	0.007	0.005
Sn	0.006	0.005	0.003
Pb	0.006	0.005	0.003
Na	0.015	0.010	0.005

[0069] 在某些非限制性实施例中,根据本公开的提纯的镁包含镁、锆和不多于0.1重量%的其他元素。该提纯的镁的某些实施例包含大于1000ppm锆或大于1000ppm最高至3000ppm锆。

[0070] 图2为描述根据本公开用于提纯镁的方法的非限制性实施例的流程图。在第一步骤中,在保持容器中提供包含水平杂质的熔融低杂质镁,所述杂质包含铝、铁、氮和磷。在第二步骤中,将含锆材料添加到在保持容器中的熔融镁中,所述含锆材料为锆和锆化合物的至少一种并且基本上不含铅(即,包含小于100ppm,优选小于50ppm的铅)。在第三步骤中,搅拌熔融低杂质镁和含锆材料的混合物以促进均匀性和锆与熔融镁中杂质的反应以形成金属间化合物。在第四步骤中,搅拌为不连续的并且在混合物中形成的二元金属间化合物允许沉淀至保持容器的底部区域。在第五步骤中,铸造熔融混合物的提纯的镁部分并且在保持容器的底部区域从剩余物中分离,所述剩余物含有反应的杂质诸如,例如,反应的铝、铁、氮和磷。如图2所示,铸造产品为包含显著水平锆的提纯的镁。

[0071] 用于实施根据本公开方法的装置的一个非限制性示例示意地描述于图3。熔融低杂质镁(1)设置于加热的保持容器(2)中。尽管保持容器(2)显示具有封闭的顶部,但在其他

实施例中保持容器在顶部可为或可不为封闭的。例如,如果在容器内提供在镁上方的覆盖气和/或助熔剂从而防止与环境空气接触,顶部可为不必要的。材料进料螺旋输送机(3)定位在一般水平设置的输送管(4)内,所述输送管(4)连接开口(5)到加热的保持容器(2)中。锥底容器(7)连接到在输送管(4)的上部区域上的开口(6)。颗粒含锆材料(8)诸如,例如,锆和锆化合物的一种或多种,设置在容器(7)中。在一个非限制性实施例中,含锆材料为粉末状四氯化锆。容器(7)可包括在含锆材料(8)上方的头部空间(9),其充满了惰性气体诸如,例如,氩气或氮气,以最小化含锆材料(8)暴露于水分和/或氧气。输送管(4)同样地可用惰性气体清洗以防止含锆材料(8)暴露于水分,这可引起输送管(4)内材料凝结成块。通过启动发动机(10)从而旋转材料进料螺旋输送机(3)的轴(11)将含锆材料(8)引入熔融低杂质镁(1)中。可控制进料螺旋输送机(3)的旋转速度和因此含锆材料(8)进入熔融镁(1)的输送速率。在某些非限制性实施例中,进料螺旋输送机(3)可旋转不连续的时间间隔以均衡进料管尺寸、发动机额定功率和/或混合考虑。

[0072] 进一步参照示于图3的装置,可使用漏斗和/或移送管(12)以更好地使含锆材料能够穿透任何助熔剂层(13),所述助熔剂层可存在熔融镁(1)的顶部表面上。可实施移送管(4)的定期清理(即,“捅出”)以更好地确保含锆材料不受妨碍的流过移送管(3)并进入保持容器(2)中。可使用传统混合/搅拌方式搅拌保持容器(2)中的熔融材料的混合物。在某些非限制性实施例中,在将含锆材料(8)引入保持容器(2)的过程中或之后,保持容器(2)中材料的搅拌可连续地实施。一旦熔融低杂质镁和含锆材料的化合物允许反应并且由杂质形成金属间化合物以及允许沉淀至保持容器(2)的底部区域,可使用任何合适的方法从提纯的镁中分离反应的杂质,所述提纯的镁可铸造为用于诸如,例如,锆金属生产的固体。举例来说,移送管可插入熔融镁中,从而管的顶端位于容器内的中间高度。该高度低于表面助熔剂的深度但高于在容器底部的杂质的位置。一旦管适当地定位,提纯的镁可虹吸至直冷连铸机或其他合适的铸造站。

[0073] 本领域技术人员,在阅读本公开时,将预想用于将含锆材料输送至含有熔融低杂质镁的保持容器中和用于另外实施根据本公开镁提纯方法的实施例的供选择的安排。例如,在一个非限制性实施例中,包含粉末状四氯化锆或另一种含锆材料的进料容器可位于保持容器的上方,并且可打开设置在进料容器底部的星形阀或其他合适的阀以将剂量的粉末状材料输送至设置在保持容器中的熔融低杂质镁中。该设计的一个可能的缺点为含锆材料可经受从保持容器中熔融镁辐射的热的蒸发作用。在用于实施根据本公开方法的装置的另一可能的非限制性实施例中,可利用链式运输机来将含锆材料输送至保持容器中。该实施例的一个可能的缺点为链式运输机可在众多链连接点处的任何一处经受失败,中断用通过运输机传送的含锆材料定量给料在保持容器中的熔融低杂质镁的过程。

[0074] 根据本公开的一个实施例,提供包含大于1000ppm锆、镁和附带的杂质的提纯的镁。根据本公开的提纯的镁可用于任何合适的应用并且,考虑它的锆含量,具体地适合在由四氯化锆生产锆金属的克罗尔工艺中用作还原剂。在一种形式中,根据本公开的提纯的镁基本上由大于1000ppm最高至3000ppm锆、镁和附带的杂质组成。在某些形式中,提纯的镁包含在下列范围内的附带的杂质:0重量%至0.007重量%铝;0重量%至0.0001重量%硼;0重量%至0.002重量%镉;0重量%至0.01重量%铈;0重量%至0.06重量%铁;0重量%至0.01重量%锰;0重量%至0.005重量%氮;0重量%至0.005重量%磷;和0重量%至0.02重量%

钛。

[0075] 在另一种形式中,根据本公开的提纯的镁由如下物质组成:大于1000ppm最高至3000ppm锆、镁和附带的杂质。在某些形式中,提纯的镁包含在下列范围内的附带的杂质:0重量%至0.007重量%铝;0重量%至0.0001重量%硼;0重量%至0.002重量%镉;0重量%至0.01重量%铅;0重量%至0.06重量%铁;0重量%至0.01重量%锰;0重量%至0.005重量%氮;0重量%至0.005重量%磷;和0重量%至0.02重量%钛。

[0076] 如上讨论,根据本公开方法实施例处理和提纯的镁可用于任何合适的应用,并且一个此类应用为在由四氯化锆生产锆金属的克罗尔工艺中作为还原剂。本领域技术人员将理解如何实施克罗尔工艺以由四氯化锆生产锆金属。在该工艺的一个非限制性实施例中,其中通过在此公开的方法的实施例提纯的镁用作还原剂,铸造提纯的镁装载入软碳钢部件的一个室中,并且四氯化锆粉末装载入单独的室中。两个室用开放通道连接,所述开放通道允许蒸汽在其间移动。包括两个室和连通通道的整个部件被焊接关闭并且保持在氩气的正压下以除去环境湿度和氧气。在加热炉内的单独加热区使室能够有差异加热。镁在氩气下熔化,并且四氯化锆升华,从而所得的四氯化锆蒸气通过连通通道扩散以接触熔融镁。四氯化锆与镁反应并且形成包含锆金属和氯化镁盐的反应产物,所述氯化镁盐比金属更不致密。部件的最后冷却和两个室的打开允许接近金属和盐产物,其可通过从金属提升盐层来分离。金属部分可在真空下蒸馏以除去剩余的盐,并且所得的提纯锆金属产品包括来自通过除去氯化镁留下的空位的孔隙。多孔锆金属产品可称作锆海绵。

[0077] 因此,本公开的一个方面指向通过镁还原剂与四氯化锆反应的克罗尔工艺生产锆金属的方法,并且其中使用在此描述的镁提纯工艺的实施例制备镁还原剂。本公开的另一方面指向通过镁还原剂与四氯化锆反应的克罗尔工艺生产锆金属的方法,并且其中镁还原剂具有如在此描述的组成,其包含镁、附带的杂质和大于1000ppm或大于1000ppm最高至3000ppm锆。

[0078] 根据本公开生产锆金属的方法的一个非限制性实施例包括下列步骤:反应四氯化锆与镁还原剂以提供包含锆金属和氯化镁盐的反应产物,其中镁还原剂包含大于1000ppm最高至3000ppm锆;以及从反应产物中分离至少一部分的锆金属。在所述方法的某些非限制性实施例中,镁还原剂基本上由或由如下物质组成:大于1000ppm最高至3000ppm锆;镁;0重量%至0.007重量%铝;0重量%至0.0001重量%硼;0重量%至0.002重量%镉;0重量%至0.01重量%铅;0重量%至0.06重量%铁;0重量%至0.01重量%锰;0重量%至0.005重量%氮;0重量%至0.005重量%磷;和0重量%至0.02重量%钛。在所述方法的某些非限制性实施例中,反应四氯化锆与镁还原剂以提供反应产物的步骤包括在第一室中熔化镁还原剂和第二室中升华四氯化锆,以及允许四氯化锆蒸气与熔融镁接触并反应并且产生反应产物。在所述方法的某些实施例中,反应产物包含主要由锆金属组成的层和主要由氯化镁盐组成的层,并且该两个层可分离。主要包含锆金属的分离层在真空下蒸馏以除去剩余的盐,并且锆产物为包括来自通过除去氯化镁留下的空位的孔隙的锆海绵。

[0079] 已参照各种非限制性和非详尽的实施例撰写了本说明书。然而,本领域技术人员将认识到,可在本说明书的范围内做出任何公开实施例(或其中的部分)的各种替代、修改或组合。因此,应考虑且理解,本说明书支持在此未清楚地阐明的另外的实施例。例如,可通过组合、修改或重组本说明书中描述的各种非限制性实施例的任何公开的步骤、组分、要

素、特征、方面、特性、限制等等的获得此类实施例。以这种方式,在起诉(prosecution)过程中申请人保留修正权利要求的权利以添加如在本说明书中不同描述的特征,并且此类修正符合35U.S.C.第112节第一段和35U.S.C.第132(a)的要求。

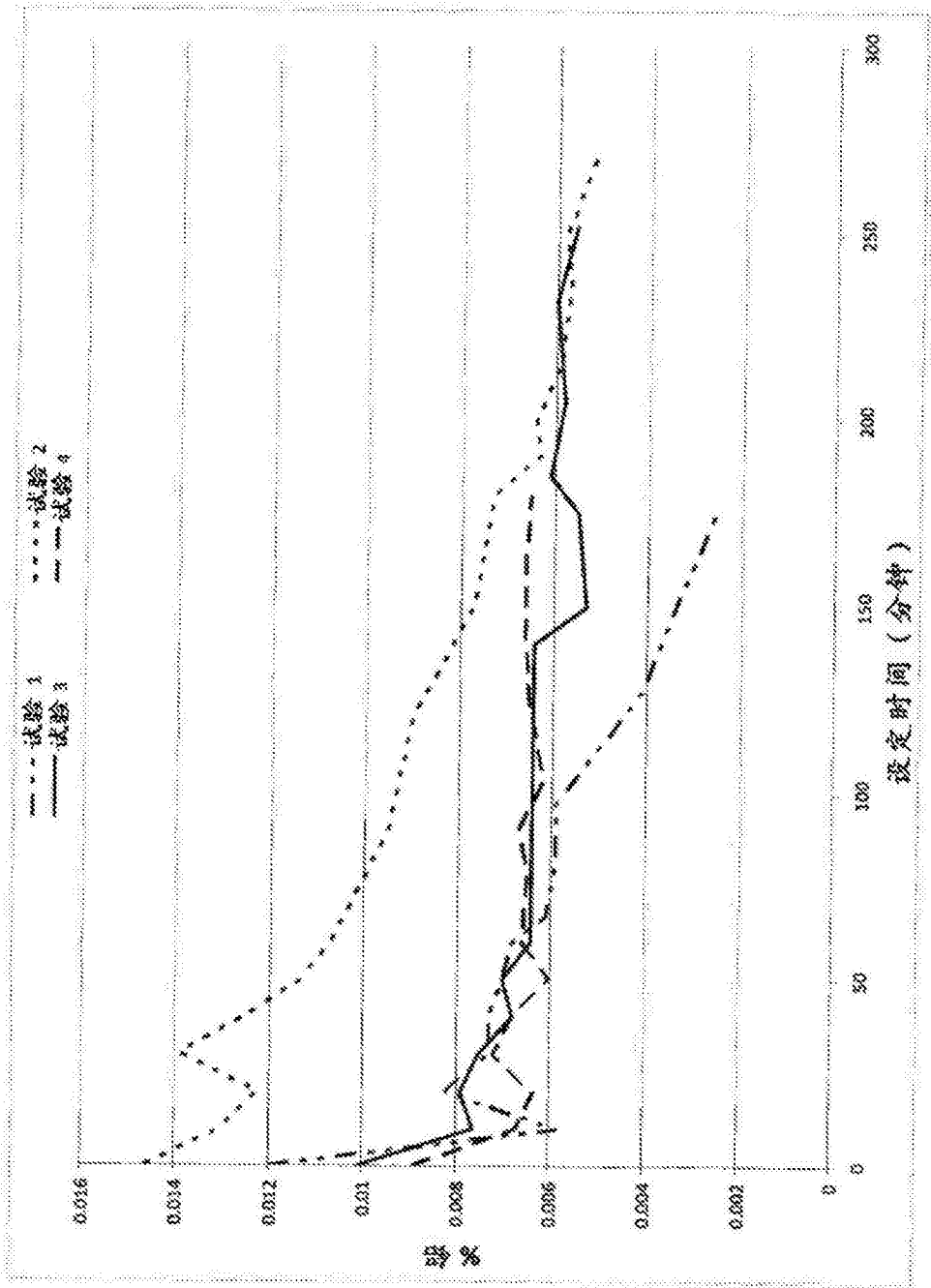


图1

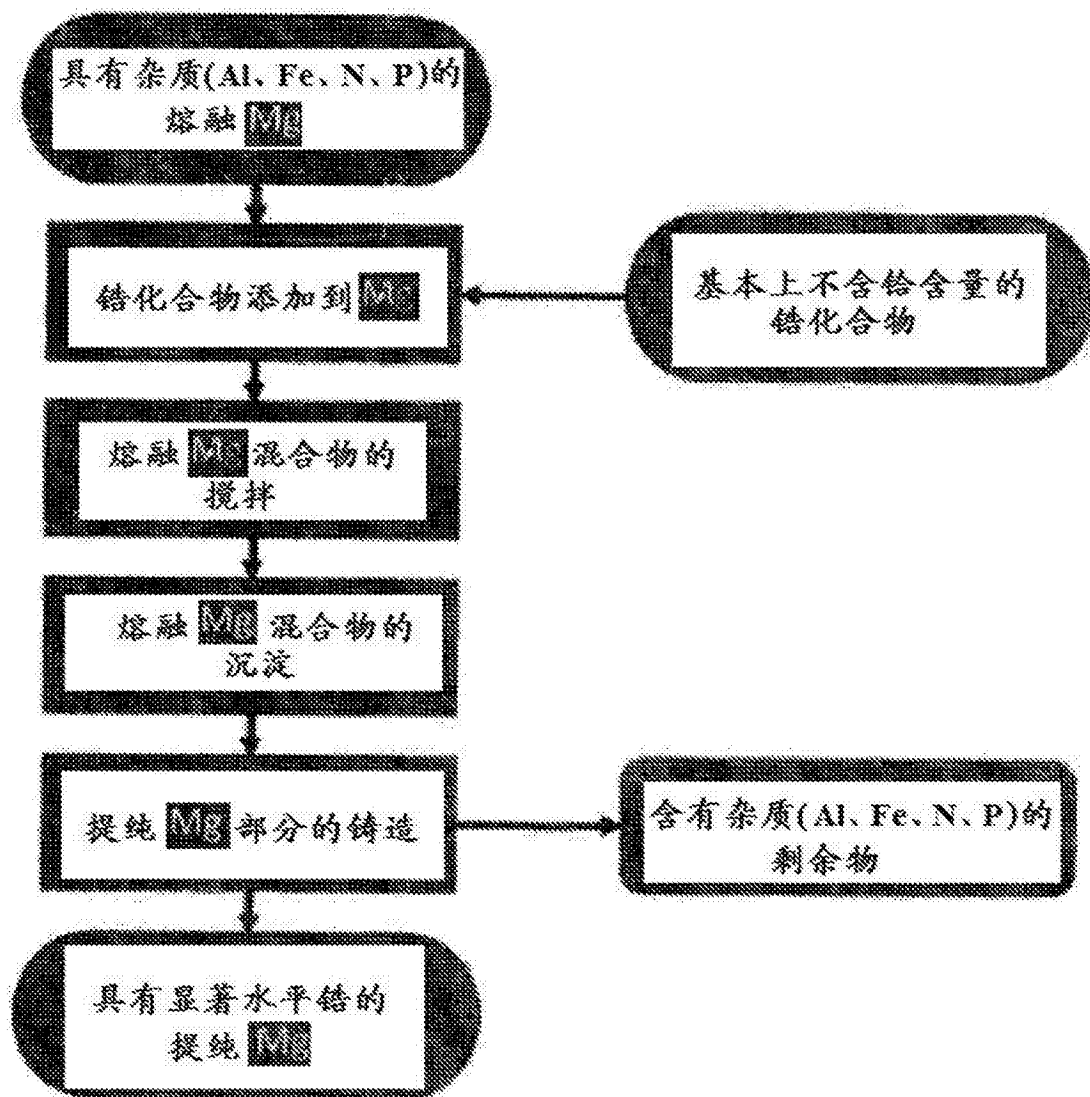


图2

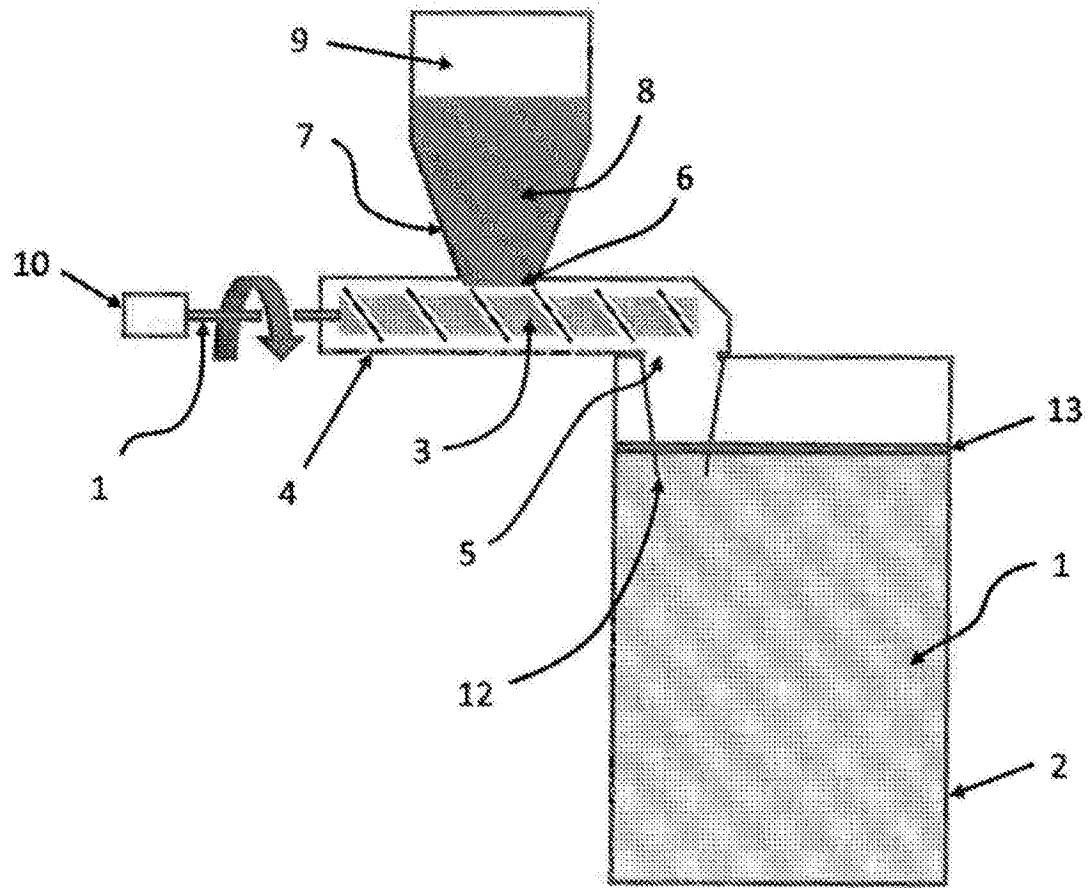


图3