

Научная статья
УДК 546.831
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.020

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО В ЗАВИСИМОСТИ ОТ РЕЖИМОВ И СЫРЬЯ

**Роман Сергеевич Воронов¹, Елена Семеновна Копарулина², Василий Викторович Кучин³,
Данил Антонович Берестов⁴, Мария Юрьевна Зубкова⁵, Александр Гусманович Зиганшин⁶**

^{1–6}АО «Чепецкий механический завод», Глазов, Россия

¹RSVoronov@rosatom.ru, liw.new@yandex.ru

²EISKoparulina@rosatom.ru

³VVKuchin@rosatom.ru

⁴DABerestov@rosatom.ru

⁵MYZubkova@rosatom.ru

⁶AGZiganshin@rosatom.ru

Аннотация

Проведены исследования получения высокодисперсного порошка циркония кальциетермическим восстановлением ZrO_2 . Установлено влияние сырья и режимов получения на свойства продукта. Выделены проблемы, требующие дополнительных исследований. Все используемые материалы и оборудование доступны на АО ЧМЗ.

Ключевые слова:

порошок циркония, восстановление диоксида циркония кальцием, кальциетермия, кальциетермическое восстановление, диоксид циркония, кальций

Для цитирования:

Исследование получения порошка циркония кальциетермического в зависимости от режимов и сырья / Р. С. Воронов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 108–112. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.020.

Original article

INVESTIGATION OF THE PRODUCTION OF ZIRCONIUM POWDER BY CALCIUM REDUCTION DEPENDING ON THE MODES AND RAW MATERIALS

**Roman S. Voronov¹, Elena S. Koparulina², Vasiliy V. Kuchin³, Danil A. Berestov⁴, Maria Yu. Zubkova⁵,
Aleksandr G. Ziganshin⁶**

^{1–6}JSC Chepetsk Mechanical Plant, Glazov, Russia

¹liw.new@yandex.ru

²EISKoparulina@rosatom.ru

³VVKuchin@rosatom.ru

⁴DABerestov@rosatom.ru

⁵MYZubkova@rosatom.ru

⁶AGZiganshin@rosatom.ru

Abstract

Studies of the production of highly dispersed zirconium powder by calciothermal reduction of ZrO_2 have been conducted. The influence of raw materials and production modes on the properties of the product has been established. The problems requiring additional research are highlighted. All materials and equipment used are available at JSC ChMZ.

Keywords:

zirconium powder, reduction of zirconium dioxide by calcium, calciothermy, calciothermic reduction, zirconium dioxide, calcium

For citation:

Investigation of the production of zirconium powder by calcium reduction depending on the modes and raw materials / R. S. Voronov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 108–112. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.020.

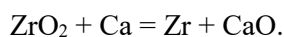
Введение

Порошок циркония представляет собой мелкодисперсные частицы, обладающие уникальными свойствами: высокой химической стойкостью, пирофорностью, высокой температурой горения

и энергоснабжением, твердостью и износостойкостью. Однако существующие технологии его производства не всегда удовлетворяют современным требованиям, что подчеркивает актуальность разработки новых подходов.

Порошки циркония производятся с помощью различных методов: электролизом расплава солей, гидрированием-дегидрированием и термическим восстановлением соединений циркония (K_2ZrF_6 , ZrO_2 , $ZrCl_4$, ZrF_4) активными металлами, такими как натрий и кальций.

Ранее до 1991 г. в Донецке существовало единственное в СССР производство порошков циркония кальцие- (ПЦрК) и натриетермических (ПЦрН). На сегодняшний день АО «Чепецкий механический завод» смог освоить технологию производства мелкодисперсных порошков циркония. Данная работа сфокусирована на получении порошка циркония из диоксида циркония (ДЦ) кальциетермическим способом. Реакцию восстановления можно описать следующим химическим уравнением:



Получение ПЦрК имеет определенные преимущества в сравнении с ПЦрН, среди которых отсутствие строгих мер техники безопасности при работе с щелочным металлом, более простой контроль характеристик продукта путем варьирования параметров процесса (дисперсности исходного оксида, температуры, скорости нагрева, давления), можно целенаправленно влиять на размер, форму и плотность частиц конечного порошка [1]. Кроме того, частицы получаются более плотными и менее пористыми, чем у натриетермического порошка, что снижает его пирофорность и упрощает обращение.

С другой стороны, при получении ПЦрК необходимо соблюдать требования к герметичности оборудования (реторт), работающих при высоких температурах, поэтому процесс является высокоэнергетическим. Также требуются сложные стадии выщелачивания для удаления оксида кальция (CaO) и железа.

Материалы и методы

В качестве исходного сырья для восстановления использовались два вида порошков диоксида циркония: ДЦ № 1 и ДЦ № 2. Восстановителем являлся кальций металлический в виде гранул ТУ 083.5.290-92 марки А. Все используемые материалы являются продукцией АО ЧМЗ.

Для исследования полученных порошков циркония кальциетермического были использованы следующие методики анализа: 1) гранулометрический состав порошков циркония измеряли с помощью лазерного анализатора частиц Wintrac 3000 методами лазерной дифракции и фотоседиментации на приборе ФСХ-6К; 2) определение площади удельной поверхности порошков производили на приборе ПСХ-8; 3) измерение содержания массовых долей элементов проводилось в центральной аналитической лаборатории АО ЧМЗ по следующим методикам: хлор-фотометрическим методом; кальций и железо — атомно-эмиссионным методом с индуктивно-связанной плазмой; углерод — инфракрасно-абсорбционным методом; водород — методом высокотемпературной экстракции; цирконий активный — методом, описанным в ТУ 48-4-234-84 [2]; содержание влаги — методом, описанным в ТУ 48-4-234-84 [2].

Экспериментальная часть

Для отработки технологии получения ПЦрК была проведена серия лабораторных экспериментов, рассчитанных на получение 250–350 г целевого продукта. В ходе исследований были отработаны несколько режимов проведения процесса восстановления, частично основанных на ранее опубликованных работах [3–5].

В первой серии экспериментов был использован ДЦ № 1. Процесс проводился в вакууме при постепенном нагреве шихты до температуры прохождения реакции (резкого роста температуры) с последующей выдержкой. Полученная реакционная масса замачивалась в воде для гашения избытка кальция и образовавшегося в ходе реакции оксида кальция, после чего обрабатывалась соляной кислотой до слабокислой реакции среды.

Данный режим не обеспечил требуемой степени восстановления: массовая доля активного циркония в продукте не превышала 84,5 %.

Вторая серия экспериментов отличалась двухстадийностью процесса — сначала процесс проводился под вакуумом, а потом в среде аргона. Температура начала реакции в данных экспериментах была на 100–110 °С ниже, чем в ранее проводимых, а температура окончания реакции превышала предыдущие значения на 200–250 °С. Обработка реакционной массы осталась без изменений. Использование этого режима на лабораторной установке позволило повысить долю активного циркония до 95,2 %.

На основании полученных результатов были проведены опытно-промышленные испытания с расчетной производительностью до 8 кг за процесс. По результатам испытаний получился продукт с массовой долей активного циркония свыше 96,5 %. Что касается удельной поверхности и гранулометрического состава порошка, они составили не более 1 600 см²/г и 40 % (мас.) фракции <10 мкм соответственно.

По аналогичному режиму проведения процесса был опробован ДЦ № 2. Его отличительными характеристиками являются более дисперсный гранулометрический состав и морфология поверхности. Распределение частиц по размеру определялось с помощью лазерной дифракции на Wintrac 3000 и представлено на рис. 1. Морфология поверхности ДЦ № 1 и № 2 представлена на рис. 2.

Использование ДЦ № 2 позволило получить порошок циркония со следующими характеристиками: удельная поверхность — свыше 2 000 см²/г, массовая доля фракции размером менее 10 мкм — до 80 % (мас.). Следует отметить аномально высокие значения (>100 %) массовой доли активного циркония, полученные при химическом анализе продукта, аналогичные данные получены в лаборатории потребителя. Единственным параметром, который требует дополнительного внимания, является содержание кальция: при норме <0,05 % его массовая доля в продукте в среднем составила 0,2 %, что указывает на необходимость разработки дополнительных стадий очистки для его удаления.

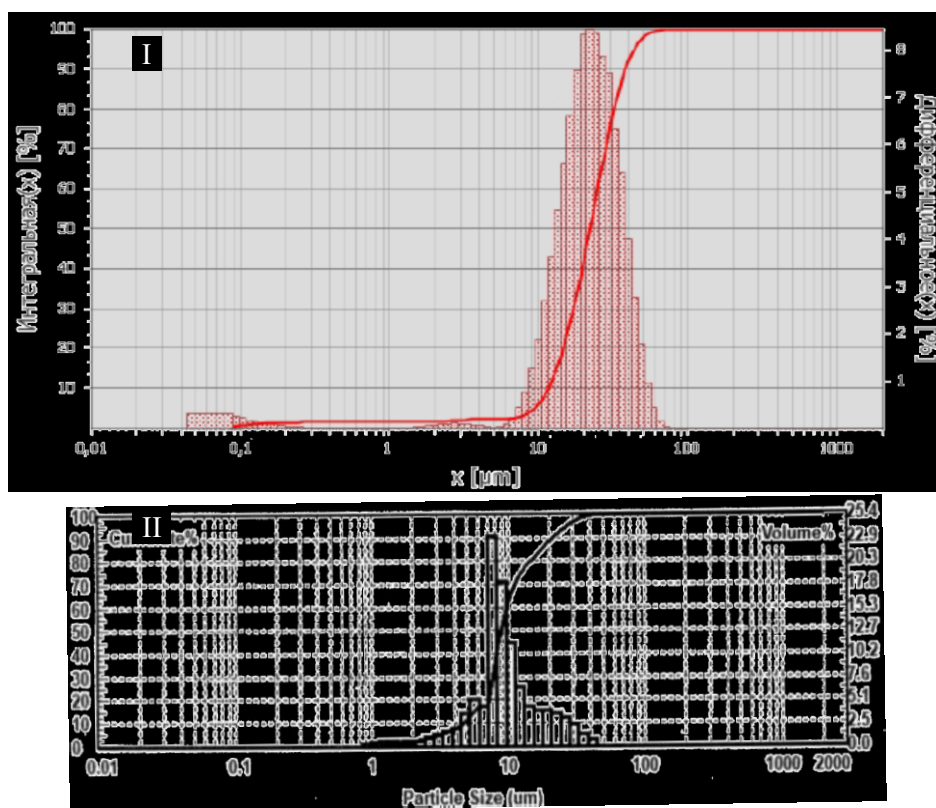


Рис. 1. Распределение частиц в порошках ДЦ № 1 (I) и ДЦ № 2 (II)

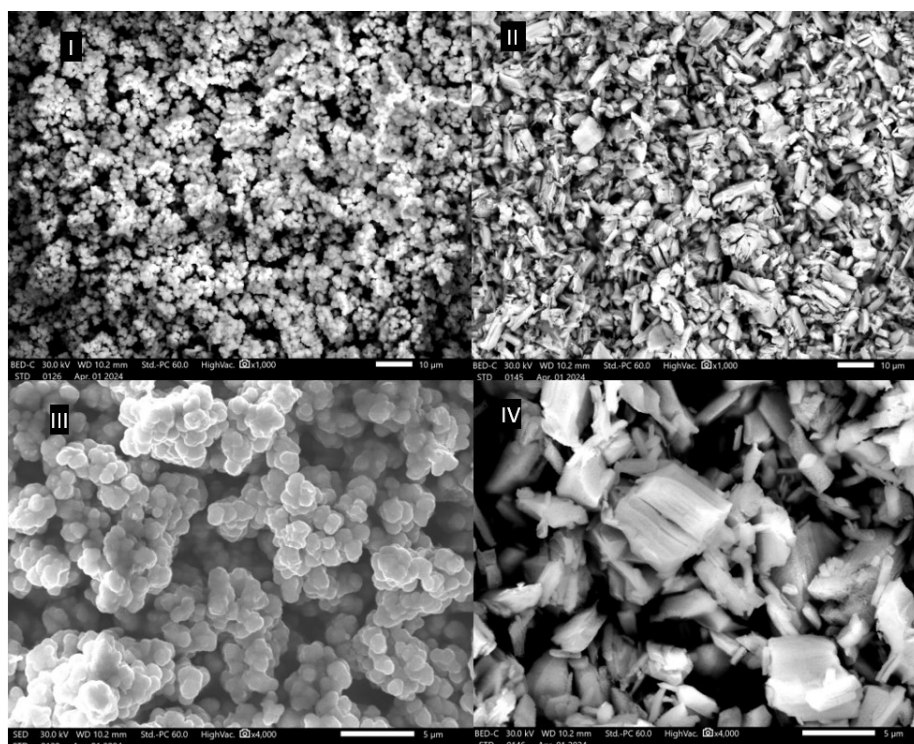


Рис. 2. Морфология поверхности порошков ДЦ № 1 при увеличении $\times 1\,000$ и $\times 4\,000$ (I, III) и ДЦ № 2 при увеличении $\times 1\,000$ и $\times 4\,000$ (II, IV)

Результаты и обсуждение

Прямой нагрев смеси ДЦ № 1 и кальция под вакуумом показал недостаточную эффективность. Внедрение двухстадийного режима с предварительной выдержкой и последующим проведением реакции в атмосфере аргона позволило существенно повысить степень восстановления. Снижение температуры начала экзотермической реакции и более высокий пик температуры свидетельствуют о более полном и интенсивном протекании процесса, что связано с эффективным удалением летучих примесей на стадии предварительного вакуумирования.

Отработан режим для опытно-промышленных испытаний, который позволил получать товарный продукт. Однако было установлено, что увеличение масштаба процесса приводит к ухудшению гранулометрического состава и снижению удельной поверхности продукта. Это объясняется более высоким тепловыделением в большом объеме реакционной массы, ведущим к спеканию частиц циркония.

Возможным решением может быть добавление флюса, в качестве которого может быть использован оксид кальция (CaO) или хлорид кальция (CaCl_2). Однако данное решение может повлечь за собой трудности, связанные с дополнительным контролем влажности флюса и другими особенностями эксплуатации.

Ключевой нерешенной задачей осталось повышенное содержание кальция. Данный факт указывает на то, что стандартного режима вакуумной сепарации и кислотного выщелачивания недостаточно для эффективного удаления остаточного восстановителя из высокодисперсного продукта и требуется разработка дополнительных стадий очистки.

Заключение

В результате проведенных исследований были получены экспериментальные данные о влиянии режимов восстановления и дисперсности исходного сырья на свойства кальциетермического порошка циркония. Разработана технология, позволяющая получать кальциетермический порошок циркония свыше 2 кг за процесс с содержанием активного $\text{Zr} > 96,5\%$. Также определено направление дальнейших исследований — снижение содержания кальция.

Список источников

1. Влияние условий протекания реакции восстановления фторцирконата калия металлическим натрием / Р. С. Воронов и др. // Материалы XVII научно-технической конференции молодых специалистов «Высокие технологии атомной отрасли. Молодежь в инновационном процессе» (Нижний Новгород, 17–19 сентября 2024 г.). Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2024. С. 111–115.
2. Порошок циркония кальциетермический. Технические условия ТУ 48-4-234-84. Министерство цветной металлургии СССР, 1984.
3. Сорокин Д. В., Орлов В. М., Крыжанов М. В. Исследование кальциетермического восстановления оксида циркония // Материалы XII Межрегиональной научно-технической конференции молодых ученых, специалистов и студентов вузов «Научно-практические проблемы в области химии и химических технологий» (Апатиты, 20 апреля 2018 г.). Апатиты: ФИЦ КНЦ РАН, 2018. С. 71–76.
4. Орлов В. М., Крыжанов М. В., Лещинская А. Г., Ярошенко В. В., Коршунов К. В. Получение и физико-химические свойства кальциетермического порошка циркония в качестве компонента пиротехнических составов // Физика горения и взрыва. 2022. Т. 58, № 3. С. 128–129. DOI 10.15372/FGV20220313.
5. Зеликман А. Н., Коршунов Б. Г. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1991. 432 с

References

1. Voronov R. S., Koparulina E. S., Polyansky A. I., Poylova M. V., Bobrov A. I., Kuchin V. V., Shtutsa M. G. Vliyanie uslovij protekaniya reakcij vosstanovleniya fluorcirkonata kaliya metallicheskim natriem [Influence of the conditions of the reaction of reduction of potassium fluorocirconate with metallic sodium]. *Materialy XVII nauchno-tehnicheskoy konferencii molodykh specialistov "Vysokie tekhnologii atomnoy otrasli. Molodezh' v innovacionnom processe"* (Nizhnij Novgorod, 17–19 sentyabrya 2024 g.) [Proceedings of the XVII scientific and technical conference of young specialists "High technologies of the nuclear industry. Youth in the innovation process"]. Sarov, FSUE RFNC-VNIIEF, 2024, pp. 111–115. (In Russ.).
2. *Poroshok circoniya kal'cietermicheskij* [Zirconium powder calcietermic]. Technical specifications 48-4-234-84. Ministry of Non-Ferrous Metallurgy USSR, 1984. (In Russ.).
3. Sorokin D. V., Orlov V. M., Kryzhanov M. V. Issledovanie kal'cietermicheskogo vosstanovleniya oksida circoniya [Investigation of calciethermal reduction of zirconium oxide]. *Materialy XII Mezhregional'noj nauchno-tehnicheskoy konferencii molodykh uchenykh, specialistov i studentov vuzov "Nauchno-prakticheskie problem v oblasti himii i himicheskikh tekhnologij"* (Apatity, 20 aprelya 2018 g.) [Proceedings of the XII Interregional Scientific and Technical Conference of Young Scientists, specialists and university students "Scientific and practical problems in the field of chemistry and chemical technologies" (Apatity, April 20, 2018). Apatity: FITS KSC RAS, 2018, pp. 71–76. (In Russ.).
4. Orlov V. M., Kryzhanov M. V., Leshchinskaya A. G., Yaroshenko V. V., Korshunov K. V. Poluchenie i fiziko-himicheskie svoystva kal'cietermicheskogo poroshka circoniya v kachestve komponenta pirotekhnicheskikh sostavov [Preparation and physico-chemical properties of calciethermal zirconium powder as a component of pyrotechnic compositions]. *Fizika goreniya i vzryva* [Physics of burning and explosion], 2022, Vol. 58, No. 3, pp. 128–129. (In Russ.). doi:10.15372/FGV20220313.
5. Zelikman A. N., Korshunov B. G. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metals]. Moscow, Metallurgy, 1991, 432 p. (In Russ.).

Информация об авторах

Р. С. Воронов — инженер-исследователь;
Е. С. Копарулина — кандидат технических наук, начальник лаборатории;
В. В. Кучин — инженер-исследователь ведущий;
Д. А. Берестов — инженер-исследователь;
М. Ю. Зубкова — кандидат технических наук, инженер-исследователь ведущий;
А. Г. Зиганшин — кандидат технических наук, начальник цеха.

Information about the authors

R. S. Voronov — Research Engineer;
E. S. Koparulina — PhD (Engineering), Head of the Laboratory;
V. V. Kuchin — Leading Research Engineer;
D. A. Berestov — Research Engineer;
M. Yu. Zubkova — PhD (Engineering), Leading Research Engineer;
A. G. Ziganshin — PhD (Engineering), Head of the Department.

Статья поступила в редакцию 01.09.2025; одобрена после рецензирования 22.09.2025; принята к публикации 30.09.2025.
The article was submitted 01.09.2025; approved after reviewing 22.09.2025; accepted for publication 30.09.2025.