

Научная статья
УДК 669.296
doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.039

РАЗРАБОТКА, ОСВОЕНИЕ И ВНЕДРЕНИЕ СОВРЕМЕННЫХ МЕТОДОВ АНАЛИТИЧЕСКОГО КОНТРОЛЯ ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ НАТРИЕТЕРМИЧЕСКОГО

**Лидия Владимировна Раскина¹, Артур Тальгатович Касимов²,
Светлана Валерьевна Банаева³, Михаил Георгиевич Штуца⁴**

^{1–4}Акционерное общество «Чепецкий механический завод» (АО ЧМЗ), Глазов, Россия

¹LVRaskina@rosatom.ru

²ATKasimov@rosatom.ru

³SVBanaeva@rosatom.ru

⁴MGShuttsa@rosatom.ru

Аннотация

С целью аналитического сопровождения технологии получения порошка циркония натриетермического (ПЦрН) и с учетом современного приборного и материального оснащения аналитических лабораторий разработаны и освоены альтернативные методы контроля примесей (водорода, углерода, фтора, хлора), удовлетворяющие современным приборным методам в аналитической химии. Разработаны и аттестованы методики измерений примесного состава. Обеспечен полноценный и достоверный контроль примесей ПЦрН, полностью удовлетворяющий требованиям предприятий-заказчиков. Методики аналитического контроля примесей (водорода, углерода, фтора, хлора) внедрены в ТУ 48-4-376-76.

Ключевые слова:

цирконий, порошок циркония, порошок циркония натриетермический, ПЦрН, аналитический контроль, химический состав, элементный состав

Благодарности:

статья выполнена при участии Центральной заводской лаборатории АО ЧМЗ и Центральной научно-исследовательской лаборатории АО ЧМЗ.

Для цитирования:

Разработка, освоение и внедрение современных методов аналитического контроля порошка циркония натриетермического / Л. В. Раскина [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2025. Т. 16, № 1. С. 220–224. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.039.

Original article

DEVELOPMENT, MASTERING AND IMPLEMENTATION OF MODERN METHODS FOR ANALYTICAL CONTROL OF SODIUM-TERMIC ZIRCONIUM POWDER

Lidia V. Raskina¹, Artur T. Kasimov², Svetlana V. Banaeva³, Mikhail G. Shutsa⁴

^{1–4}Joint Stock Company Chepetsk Mechanical Plant (CMP JSC), Glazov, Russia

¹LVRaskina@rosatom.ru

²ATKasimov@rosatom.ru

³SVBanaeva@rosatom.ru

⁴MGShutsa@rosatom.ru

Abstract

In order to provide analytical support for the sodium-termic zirconium powder (PZrN) technology, and taking into account the modern laboratory's equipment and materials, alternative methods for monitoring impurities (hydrogen, carbon, fluorine, chlorine) have been developed and mastered, which meet modern requirements for analytical chemistry. Measurement methods for impurity composition have been developed and certified. A full-fledged and reliable control of PZrN impurities has been provided, which fully meets the requirements of customer enterprises. Methods of analytical control of impurities (hydrogen, carbon, fluorine, chlorine) were implemented in TU 48-4-376-76.

Keywords:

zirconium, zirconium powder, zirconium powder sodium-termic, PZrN, analytical control, chemical composition, elemental composition

Acknowledgments:

The article was prepared with the participation of the Central Factory Laboratory of Joint Stock Company Cherepovets Mechanical Plant and Central Research Laboratory of Joint Stock Company Cherepovets Mechanical Plant.

For citation:

Development, mastering and implementation of modern methods for analytical control of sodium-thermic zirconium powder / L. V. Raskina [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2025. Vol. 16, No. 1. P. 220–224. doi:10.37614/2949-1215.2025.16.1.039.

Введение

Донецкий химико-металлургический завод (ДХМЗ) до распада СССР осуществлял производство и поставку натриетермических порошков циркония по ТУ 48-4-376-76 [1].

Приведенные в данных технических условиях аналитические методы контроля 1970-х гг. не всегда могут быть реализованы в современных лабораториях из-за отсутствия необходимых материалов, оборудования или реактивов, а также в связи с появлением и переходом на более современные методы контроля: ионная хроматография, инфракрасно-абсорбционный метод, высокотемпературная экстракция, рентгенофлуоресцентная спектроскопия (РФС), атомно-адсорбционный и атомно-эмиссионный методы, масс-спектрометрия и другие.

В АО «Чепецкий механический завод» был проведен комплекс научно-исследовательских работ по получению натриетермического порошка циркония. Методом натриетермического восстановления циркония из фторцирконата калия производства АО ЧМЗ с последующей обработкой реакционной массы получены образцы мелкодисперсного порошка циркония, которые соответствовали ТУ 48-4-376-76.

Целью настоящей работы является разработка и внедрение альтернативных методов аналитического контроля химического состава порошка циркония натриетермического (ПЦрН) с использованием современного приборного оснащения и подходов к аналитическому контролю.

Практическая значимость проведенной работы заключается в предложенных методических и практических подходах в аналитическом сопровождении технологии получения порошка циркония натриетермического и внедрения их в ТУ 48-4-376-76.

Методы проведения анализов

В результате аналитического обзора современных методов контроля химического состава металлических порошков, были выбраны для ПЦрН следующие методы: метод высокотемпературной экстракции при определении содержания водорода; метод инфракрасно-абсорбционный при определении содержания углерода; метод потенциометрический с ионоселективным электродом и ионохроматографический метод при определении содержания фтора; фотометрический и ионохроматографический методы при определении содержания хлора.

При определении содержания водорода был задействован метод высокотемпературной экстракции из расплава в поток инертного газа-носителя, так как регламентированный ТУ 48-4-376-76 метод вакуум-нагрева не использовался ввиду сложности аппаратного оформления и низкой производительности. Были проведены успешные испытания и набраны статистические данные на газоанализаторах фирмы LECO (TCH-600, RHEN-602). Сущность метода заключается в плавлении образца в графитовом тигле в присутствии плавня в потоке инертного газа-носителя, последующем экстрагировании водорода из расплава в газовую фазу и определении его термокондуктометрическим детектором по теплопроводности газовой смеси либо инфракрасным детектором по поглощению излучения молекулами воды после конверсии водорода. Метод обладает высокой производительностью и широко применим для анализа общего водорода в образцах, изготовленных из сталей, тугоплавких металлов (в том числе циркония) и их сплавов.

При определении содержания углерода использовали инфракрасно-абсорбционный метод ввиду того, что метод окислительного плавления в вакууме по ТУ 48-4-376-76 также сложен в плане аппаратного оформления и характеризуется низкой производительностью. Метод основан на сжигании навески анализируемого материала в керамическом тигле в токе кислорода в присутствии плавня в высокочастотной индукционной печи при температуре около 1 700 °С и определении количества образовавшейся двуокиси углерода путем измерения поглощенной ею инфракрасной радиации. Испытания инфракрасно-абсорбционного метода проводили на газоанализаторах фирмы LECO (C-600, CS200); набраны удовлетворительные статистические данные. Метод характеризуется высокой производительностью и широко используется для анализа углерода в образцах металлов и сплавов.

В связи с ограничениями при работе с азотнокислым торием, определение фтора (водорастворимого) по ТУ 48-4-376-76 титриметрическим методом (с применением на постоянной основе азотнокислого тория) в лаборатории не представляется возможным. На пробах ПЦрН были проведены сличительные испытания метода титриметрического с торием азотнокислым (имеющимся в небольших количествах в арсенале лаборатории), приведенным в ТУ 48-4-376-76, с ионохроматографическим и потенциометрическим (с фторселективным электродом) методами [2; 3]. Результаты испытаний показали хорошую воспроизводимость результатов титриметрического метода и методов, предложенных в качестве альтернативных. Была поставлена задача разработать методику определения массовой доли фтора (водорастворимого) потенциометрическим методом с ион-селективным электродом в порошке циркония натриетермическом, а также расширить методику с методом ионной хроматографии на ПЦрН.

При определении содержания хлора (водорастворимого) в ТУ 48-4-376-76 регламентирован визуально-нефелометрический метод (интенсивность опалесценции раствора), который не обладает достаточной точностью результата для малых концентраций, в виду разной чувствительности глаза исполнителя. Наиболее точными методами анализа хлора (водорастворимого) в ПЦрН, доступными в лаборатории, стали фотометрический и ионохроматографический. Набор статистических данных показал хорошую воспроизводимость результатов анализов проб ПЦрН и послужил основанием к разработке методики определения массовой доли хлора (водорастворимого) фотометрическим методом.

На основании проведенных испытаний современные методы контроля подтвердили возможность их использования в качестве альтернативных методов при анализе натриетермического порошка циркония на соответствие ТУ 48-4-376-76.

Результаты испытаний

Таким образом, на предприятии были разработаны методики измерений: 1) массовой доли водорода в тугоплавких металлах с повышенным его содержанием: цирконии, гафнии, титане, ниобии, тантале и др., сплавах на их основе, порошках (в том числе цирконии натриетермическом) с диапазоном измеряемой массовой доли водорода от 0,01 до 1,0 % [4]; 2) массовой доли углерода в тугоплавких соединениях (карбидах, боридах, нитридах, оксидах) тугоплавких металлов: циркония, гафния, титана и др., а также непосредственно в тугоплавких металлах с повышенным содержанием углерода (в том числе цирконии натриетермическом) с диапазоном измеряемой массовой доли общего углерода от 0,01 до 25,0 % [5]; 3) массовой доли фтора (водорастворимого) в металлических порошках — в порошке циркония натриетермическом, порошке циркония кальциетермическом и порошках других металлов потенциометрическим методом с ионселективным электродом с диапазоном измеряемой массовой доли фтора от 0,005 до 0,1 % [6]; 4) массовой доли хлора (водорастворимого) в металлических порошках — в порошке циркония натриетермическом, порошке циркония кальциетермическом и порошках других металлов турбидиметрическим методом с диапазоном измеряемой массовой доли хлора от 0,001 до 0,005 % [7].

Диапазоны измерений примесей (водорода, углерода, водорастворимых фтора и хлора) в МВИ, значения относительных характеристик погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$ приведены в таблице.

Диапазоны измерений (водорода, углерода, водорастворимых фтора и хлора), значения относительных характеристик погрешности измерений при доверительной вероятности $P = 0,95$

Показатель/МВИ	Диапазон измеряемой массовой доли, %	Характеристика			Доверительные границы* суммарной погрешности, при $n = 2$, $\pm\delta$
		сходимости, $\sigma_{сх} (\delta)$	неисключенной систематической погрешности, $\pm\Theta$	правильности, $\pm\delta_c$	
Водород / МВИ 08-266-2023	От 0,01 до 1,0 включительно	0,05	0,24	0,18	0,25
Углерод / МВИ 08-264-2022	От 0,01 до 0,1 включительно	0,13	0,32	0,24	0,36
	От 0,1 до 1,0 включительно	0,045	0,25	0,18	0,25
	» 1 » 25 »	0,010	0,24	0,17	0,24
Фтор (водорастворимый) / МВИ 08-267-2023	От 0,005 до 0,1 включительно	0,14	0,21	0,09	0,29
Хлор (водорастворимый) / МВИ 08-265-2023	От 0,001 до 0,005 включительно	0,20	0,23	0,10	0,30

* Установленные численные значения границ относительной погрешности соответствуют численным значениям расширенной неопределенности (в относительных единицах) $U_{отн}$ при коэффициенте охвата $k = 2$.

В 2023 г. данные альтернативные методы контроля примесного состава ПЦрН (водорода, углерода, фтора, хлора) были внесены в ТУ 48-4-376-76 (изменение № 1–9): МВИ 08-264-2022. Углерод. Методика измерений в тугоплавких соединениях инфракрасно-абсорбционным методом; МВИ 08-265-2023. Порошки металлические. Методика измерений массовой доли хлора; МВИ 08-266-2023. Водород. Методика определения повышенных содержаний в тугоплавких металлах методом высокотемпературной экстракции; МВИ 08-267-2023. Порошки металлические. Методика измерений массовой доли фтора.

Выводы

С целью аналитического сопровождения технологии получения ПЦрН разработаны и освоены современные альтернативные методы контроля примесей (водорода, углерода, фтора, хлора), удовлетворяющие современным приборным методам в аналитической химии. Разработаны и аттестованы методики измерений примесного состава. Обеспечен полноценный и достоверный контроль примесей ПЦрН, полностью удовлетворяющий требованиям предприятий-заказчиков. Методики измерений примесей (водорода, углерода, водорастворимых фтора и хлора) в порошке циркония натриетермическом внедрены в ТУ 48-4-376-76 (изменение № 1–10) в качестве альтернативных методов контроля.

Список источников

1. Министерство цветной металлургии СССР. Порошок циркония натриетермический: Технические условия ТУ 48-4-376-76, 1976. 55 с.
2. Киселева Е. К. Анализ фторсодержащих соединений. Л.: Издательство «Химия», 1966. 219 с.
3. Аналитическая химия фтора / Н. С. Николаев [и др.]. М.: Издательство «Наука», 1970. 197 с.
4. Касимов А. Т., Нагорных Т. В., Банаева С. В. Водород. Методика определения повышенных содержаний в тугоплавких металлах методом высокотемпературной экстракции // Методика МВИ 08-266-2023. 2023.
5. Касимов А. Т., Банаева С. В. Углерод. Методика измерений в тугоплавких соединениях инфракрасно-абсорбционным методом // Методика МВИ 08-264-2022. 2022.
6. Раскина Л. В., Банаева С. В. Порошки металлические. Методика измерений массовой доли фтора // Методика МВИ 08-267-2023. 2023.

7. Раскина Л. В., Банаева С. В. Порошки металлические. Методика измерений массовой доли хлора // Методика МВИ 08-265-2023. 2023.

References

1. Ministerstvo cvetnoj metallurgii SSSR. Poroshok cirkoniya natrietermicheskij. Tekhnicheskie usloviya TU 48-4-376-76 [Ministry of Non-Ferrous Metallurgy. Zirconium powder sodium-thermal. Technical specifications TU 48-4-376-76], 1976, 55 p.
2. Kiseleva E. K. *Analiz ftorsoderzhashchih soedinenij* [Analysis of fluorinated compounds]. Leningrad, Izdatel'stvo "Himiya", 1966, 219 p. (In Russ.).
3. Nikolaev N. S., Suvorova S. N., Gurovich E. I., Peka I., Korchemnaya E. K. *Analiticheskaya himiya ftora* [Analytical chemistry of fluorine]. Moscow, Izdatel'stvo "Nauka", 1970, 197 p. (In Russ.).
4. Kasimov A. T., Banaeva S. V. Hydrogen. Method for determining elevated levels of refractory metals using high-temperature extraction. Method MVI 08-266-2023, 2023. (In Russ., unpublished).
5. Kasimov A. T., Banaeva S. V. Carbon. Measurement method for refractory compounds using the infrared absorption method. Method MVI 08-264-2022, 2022. (In Russ., unpublished).
6. Raskina L. V., Banaeva S. V. Metal powders. The method of measuring the mass fraction of fluorine. Method MVI 08-267-2023, 2023. (In Russ., unpublished).
7. Raskina L.V., Banaeva S.V. Metal powders. The method of measuring the mass fraction of chlorine. Method MVI 08-265-2023, 2023. (In Russ., unpublished).

Информация об авторах

Л. В. Раскина — инженер-исследователь;

А. Т. Касимов — инженер лаборатории;

С. В. Банаева — начальник ЦЗЛ;

М. Г. Штуца — доктор технических наук, заместитель технического директора, руководитель проекта по перспективной продукции.

Information about the authors

L. V. Raskina — Research Engineer;

A. T. Kasimov — Laboratory Engineer;

S. V. Banaeva — Director of Central Factory Laboratory;

M. G. Shtutsa — DSc (Engineering), Deputy Technical Director, Project Manager for Advanced Products.

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.