

Научная статья
УДК 546.831, 544.023
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.019

ПРИКЛАДНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ ПОРОШКОВ ЦИРКОНИЯ

**Ильдар Фаритович Кашафдинов¹, Валерий Вадимович Мокрушин², Максим Владимирович Царев³,
Ольга Юрьевна Забродина⁴, Ирина Алексеевна Царева⁵, Андрей Александрович Потехин⁶,
Денис Витальевич Чулков⁷, Роман Михайлович Баикин⁸, Павел Григорьевич Бережко⁹**

^{1–9}Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики, Саров, Россия

Автор, ответственный за переписку: Валерий Вадимович Мокрушин, mcr@dep19.vniief.ru

Аннотация

Исследование связано с необходимостью замены порошка циркония, производимого ранее на «предприятии № 1» на порошок, выпускаемый в настоящее время на «предприятии № 2». В ходе исследований, предваряющих внедрение порошка в производство на «предприятии № 2» были выявлены некоторые различия свойств порошков циркония разного происхождения. Цель работы состояла в том, чтобы методами исследования поверхности, структуры, химического и фазового составов выяснить причину различий и предложить меры по их устранению. Анализ результатов позволил сформулировать пути доработки существующей на «предприятии № 2» технологии и предложить альтернативный способ получения порошка циркония.

Ключевые слова:

порошок циркония, метод исследования поверхности, электронная микроскопия, структура частиц

Для цитирования:

Прикладное материаловедение порошков циркония / И. Ф. Кашафдинов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 107–111. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.019

Original article

APPLIED MATERIAL SCIENCE OF ZIRCONIUM POWDERS

**Ildar F. Kashafdinov¹, Valeriy V. Mokrushin², Maxim V. Tsarev³, Olga Yu. Zabrodina⁴, Irina A. Tsareva⁵,
Andrey A. Potekhin⁶, Denis V. Chulkov⁷, Roman M. Baikin⁸, Pavel G. Berezhko⁹**

^{1–9}FSUE “RFNC — VNIIEF”, Sarov, Russia

Corresponding author: Valeriy V. Mokrushin, mcr@dep19.vniief.ru

Abstract

The research is dealing with the necessity of substitution of zirconium powder, which was previously produced by “factory No. 1”, for the one made by “factory No. 2”. In the course of our work, which is preceding the implementation of the second kind of powder, we have found some differences in the properties of the powders of different origins. Our goal was to use the methods of studying surface, structure, chemical and phase composition and to find the cause of such discrepancy in properties and present a new way to eliminate them. The analysis of the results of the research allowed us to summarize the ways of improving the technology used on “factory No. 2” and creating the alternative ways of obtaining zirconium powder.

Keywords:

zirconium powder, surface research method, electron microscopy, particle structure

For citation:

Applied material science of zirconium powders / I. F. Kashafdinov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 107–111. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.019

Введение

Порошки металлического циркония находят широкое применение во многих областях промышленности благодаря уникальным физико-химическим свойствам [1, 2]. Высокодисперсный порошок циркония, получаемый натриетермическим восстановлением гексафторцирконата калия, применяется в ряде составов для изделий специального назначения.

Данное материаловедческое исследование стоит в ряду комплекса работ, связанных с необходимостью замены порошка натриетермического циркония, производимого до 1992 г. на «предприятии № 1» на порошок, выпускаемый в настоящее время на «предприятии № 2». В ходе исследований, предваряющих внедрение порошка в производство на «предприятии № 2», были выявлены некоторые отличия в свойствах порошков циркония разного происхождения, а также в составах на их основе.

Цель работы состояла в том, чтобы методами исследования поверхности, структуры, химического и фазового составов материалов выяснить причину различий.

Экспериментальная часть

В ходе проведения сравнительного визуального анализа структуры и формы частиц циркониевых порошков производства на «предприятии № 1» и «предприятии № 2» методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что порошки производства «предприятия № 1» преимущественно состоят из изодиаметричных субмикронных частиц, их агломератов и индивидуальных крупных беспористых частиц (рис. 1, а, б). В то время как порошкам производства «предприятия № 2» присуще широкое морфологическое многообразие: имеют место дендритные образования, губчатые блоки и агрегаты, агломераты из изодиаметричных микрозёрен, а также индивидуальные крупные (20–50 мкм) частицы и их скопления (агломераты), обладающие значительной внутренней пористостью (см. рис. 1, в, з).

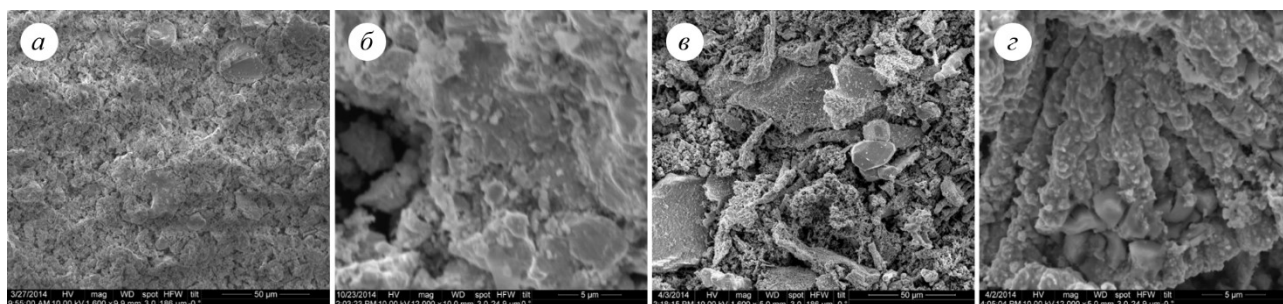


Рис. 1. Электронно-микроскопические изображения фрагментов частиц порошков натриетермического циркония производства «предприятия № 1» (а, б) и производства «предприятия № 2» (в, з) при увеличении 1600–12000×

Вместе с тем, наряду с заметно различающимися фрагментами, у порошков двух производителей присутствуют весьма сходные структурные образования и скопления частиц.

Следующим этапом работы являлось проведение резистометрического исследования параметров порошков двух производителей с помощью метода, разработанного в РФЯЦ-ВНИИЭФ [3–6]. В соответствии с существующими методиками были получены экспериментальные зависимости удельного электрического сопротивления от степени уплотнения порошков циркония (рис. 2). Для каждой партии порошка приведены по две экспериментальные кривые, соответствующие двум параллельным измерениям.

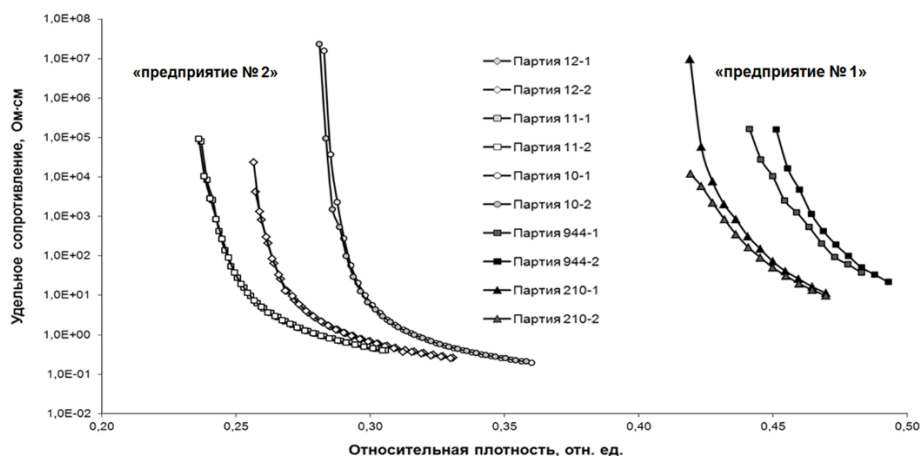


Рис. 2. Зависимость удельного сопротивления от степени уплотнения порошков циркония

На рисунке 2 хорошо видно, что кривые, полученные для порошков производства «предприятия № 1», смещены в область более высоких значений относительной плотности. Причем это относится и к пороговым значениям степени уплотнения, соответствующим началу электропроводного состояния.

Полученная в ходе исследования информация о структуре и проводящих свойствах материалов указывают на то, что порошки производства «предприятия № 2» имеют явно «губчатое» происхождение, в то время как порошки «предприятия № 1» были получены из относительно беспористого промежуточного спекса.

Определение химического состава изучаемых материалов проводили методом рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА), основанного на регистрации спектров характеристического рентгеновского излучения. Получены данные по элементному химическому составу, установленному по поверхности и подповерхностным слоям частиц порошка в области возбуждения спектров. В табл. 1 приведены значения содержания кислорода и азота, усреднённые по различным зонам сканирования.

Таблица 1

Содержание кислорода и азота на поверхности частиц
порошков циркония по данным РСМА

Партия циркония, изготовитель	Содержание кислорода, % мас.	Содержание азота, % мас.
Партия X, «предприятие № 1»	$14,91 \pm 0,68$	$5,46 \pm 0,50$
Партия Y, «предприятие № 2»	$6,05 \pm 1,43$	$6,04 \pm 0,51$
Партия Z, «предприятие № 2»	$7,17 \pm 0,61$	$6,59 \pm 0,29$

По данным табл. 1 видно, что содержание кислорода в пробе порошка циркония производства «предприятия № 1» больше, чем в порошках производства «предприятия № 2». Повышенное (в ~ 2 раза) содержание кислорода в порошках, изготовленных на «предприятии № 1», позволило предположить возможность окисления порошка во время хранения, что непосредственно могло снижать чувствительность порошков к иницирующим воздействиям. Однако расчеты коэффициента диффузии кислорода через кристаллическую матрицу α -фазы циркония при температуре 300 К доказали, что наблюдаемые различия в содержании кислорода для порошков циркония производств «предприятия № 2» и «предприятия № 1» не могут быть обусловлены окислением порошков «предприятия № 1» во время длительного хранения и, очевидно, являются следствием различия технологий получения порошков.

Особенности фазового состава циркониевых порошков, изготовленных в условиях различных производителей, устанавливались методом порошковой рентгеновской дифракции на рентгеновском дифрактометре «ДРОН-7» в геометрии на отражение Брегг — Брентано. Результаты рентгенофазового анализа показали, что партии Y и Z «предприятия № 2» по фазовому составу идентичны. Основной фазой является α -цирконий. Следует также отметить большее содержание оксидных фаз в партии X «предприятия № 1» по сравнению с партиями «предприятия № 2» и меньшее содержание нитридной фазы.

Исходя из полученных методом рентгенофазового анализа экспериментальных результатов, повышенная чувствительность порошков производства «предприятия № 2» может быть обусловлена наличием «следовых» количеств оксидных фаз, локализующихся на поверхности частиц порошка, и значительным содержанием α -фазы циркония, практически «свободной» от кислорода и азота, в кристаллической матрице порошковых частиц, тогда как наличие большого количества оксидных фаз на поверхности частиц и формирование твердого раствора азота и кислорода в α -фазе порошков циркония производства «предприятия № 1», напротив, обуславливают более низкую чувствительность порошка к иницирующим воздействиям.

Совместный анализ полученных данных указывает на то, что в результате восстановления гексафторцирконата калия (K_2ZrF_6) металлическим натрием образуется металлический спек, который в значительной мере различается по внутренней структуре в технологиях производства «предприятия № 1» и «предприятия № 2». При этом очевидно, что технология «предприятия № 2» приводит к образованию гораздо более пористого спекса с развитой внутренней и внешней поверхностью, чем это получалось в технологии «предприятия № 1».

Сопоставление доступных сведений [7, 8] об особенностях технологии восстановления K_2ZrF_6 на «предприятии № 1» и «предприятии № 2» позволяет придерживаться вполне обоснованной гипотезы о том, что различные условия металлургического процесса получения металлического циркония приводят к образованию различной структуры спекса (табл. 2). Вероятнее всего, больший объём загрузки шихты, более высокая начальная температура, жидкое агрегатное состояние восстановителя, высокие температуры в реакционной массе, близкие к температуре плавления циркония, в основном определяют такие

условия протекания процесса восстановления, при которых в условиях технологии «предприятия № 1» образуется малопористый металлический спёк при достаточной насыщенности материала кислородом и азотом. Последующее дробление реакционной массы, гашение избыточного натрия, выщелачивание солей и размол обеспечивают получение высокодисперсного порошка с беспористой структурой частиц. Кроме того, более высокие температуры, достигаемые в процессе восстановления, приводят к тому, что кислород и азот диффундируют вглубь зерен циркония, что приводит к образованию не только поверхностных оксидов и нитридных соединений, но и к преимущественному образованию твердых растворов кислорода и азота в объеме зерен циркония.

Таблица 2

Основные параметры технологии получения порошка натриетермического циркония

Производство	«Предприятие № 1»	«Предприятие № 2»
Загрузка, кг	~ 40	~ 0,4
Температура печи, °C	800–900	450–600
Агрегатное состояние восстановителя (Na)	Жидкое	Твердое
Флюс	NaCl + KCl (предварительное сплавление эвтектической смеси флюса с K_2ZrF_6 и измельчение)	NaCl (загрузка шихты слоями)
Газовая среда	Воздух (21 % O_2 + 79 % N_2)	Смесь (50 % O_2 + 50 % N_2)
Удаление избыточного Na	Гашение этанолом, хлоридом аммония, водой	Вакуумная отгонка

В условиях получения порошка на «предприятии № 2» при протекании процесса восстановления в относительно небольшом по объёму сосуде при менее высокой начальной температуре образуется пористая реакционная масса с сильно развитой поверхностью, в которой много дендритных образований, обусловленных выделением твёрдой металлической фазы из жидкой реакционной массы, состоящей из смеси расплавленных исходных компонентов, флюса и образующихся фторидов калия. Вероятно, что из-за невысокой начальной температуры и значительного теплоотвода из небольшого объема реакционной массы плавления и перекристаллизации циркония не происходит. Вместо этого образуется высокопористый металлический спёк с большой удельной поверхностью и разнообразием структурных образований. Из-за относительно невысокой температуры глубокого проникновения кислорода и азота в объем зерен циркония не происходит, твердые растворы, оксидные и нитридные соединения локализуются на поверхности и в подповерхностных слоях.

Выводы

Таким образом, анализ результатов, полученных в ходе исследования поверхности, структуры, химического и фазового составов порошков натриетермического циркония позволил объяснить наблюдаемые на макроуровне различия в свойствах материалов, обусловленные особенностями технологических процессов, реализуемых в условиях двух производителей. По итогам исследования были сформулированы пути доработки существующей на «предприятии № 2» технологии и возможные направления создания альтернативного способа получения порошка циркония [9].

Список источников

1. Орлов В. М., Фёдорова Л. А., Бережко П. Г., Гусев П. Т., Ярошенко В. В. Натриетермические порошки циркония // Сборник «Инновационный потенциал кольской науки». Апатиты: Издательство Кольского научного центра РАН, 2005. С. 198–201.
2. Aerospace Ordnance Handbook. Editors F. B. Polland, J. H. Arnold Jr. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. Перевод с англ. Вспомогательные системы ракетно-космической техники. Под ред. проф. И. В. Тишунина. М.: Мир. 1970. 400 с.
3. Мокрушин В. В. Закономерность изменения обобщенной проводимости нагружаемых порошковых материалов // Доклады Академии наук. 1997. Т. 357, № 3. С. 332–334.
4. Мокрушин В. В., Бережко П. Г. Обобщенная проводимость порошковых гетерогенных систем и теория перколяции // Доклады Академии наук. 1999. Т. 368, № 4. С. 470–473.
5. Мокрушин В. В. Теория обобщенной проводимости гетерогенных систем и резистометрическое исследование окисления порошковых металлов в пористом состоянии // Научно-исследовательское издание «Труды РФЯЦ-ВНИИЭФ». Саров: ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ», 2004. Вып. 6. С. 216–229.
6. Царев М. В., Мокрушин В. В., Забавин Е. В. Исследование электропроводящих свойств порошков гидрида циркония с различным размером частиц // Журнал функциональных материалов. 2008. № 5. С. 192–197.
7. Зеликман А. Н., Крейн О. Е., Самсонов Г. В. Металлургия редких металлов. М.: Металлургия, 1964. 316 с.

8. Пат. РФ № 2304488. Способ получения порошка циркония / В. М. Орлов, Л. А. Федорова, В. Т. Калинин [и др.], Бюл. № 23, 2007.
9. Пат. РФ № 2634110. Способ получения металлического порошка / В. В. Мокрушин, М. В. Царев, П. Г. Бережко [и др.], Бюл. № 30, 2017.

References

1. Orlov V. M., Fedorov L. A., Berezhko P. G., Gusev P. T., Yaroshenko V. V. Natriyetermicheskiye poroshki tsirkoniya [Sodium-reduced zirconium powders]. *Sbornik "Innovatsionnyi potentsial kol'skoi nauki"* [Innovation potential Kola's science]. Apatity, Publ. KNC PAN, 2005, pp. 198–201. (In Russ.).
2. Aerospace Ordnance Handbook. Editors F.B. Pollard, J.H. Arnold Jr. Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J. *Vspomogatel'nye sistemy raketno-kosmicheskoy tekhniki* [Backup systems of the space-rocket hardware]. Moscow, Mir, 1970, p. 400. (In Russ.).
3. Mokrushin V. V. Zakonomernost' izmeneniya obobshchennoy provodimosti nagruzaemykh poroshkovykh materialov [Regularities of change in generalized conductivity of loaded powder materials]. *Doklady Akademii nauk* [Papers of Academy of Sciences], 1997, no. 3, pp. 332–334. (In Russ.).
4. Mokrushin V. V., Berezhko P. G. Obobshchennaya provodimost' poroshkovykh geterogennykh sistem i teoriya perkolyatsii [Generalized conductivity of powder heterogeneous systems and percolation theory] *Doklady Akademii nauk* [Papers of Academy of Sciences], 1999, no. 4, pp. 470–473. (In Russ.).
5. Mokrushin V. V. Teoriya obobshchennoy provodimosti geterogennykh sistem i rezistometricheskoe issledovanie okisleniya poroshkovykh metallov v poristom sostoyanii [Theory of the generalized conductivity of heterogeneous systems and the resistometric investigation of the oxidation of powder metals in porous condition]. *Trudy RFYATS-VNIIEF* [Publ. Works of RFNC-VNIIEF]. Sarov, 2004, vol. 6, pp. 216–229. (In Russ.).
6. Tsarev M. V., Mokrushin V. V., Zabavin E. V. Issledovanie elektroprovodnykh svoystv poroshkov gidrida tsirkoniya s razlichnym razmerom chastits [Investigation of the electroconductive properties of zirconium hydride powder with different size of particles]. *Zhurnal funktsional'nykh materialov* [Journal of Functional materials], 2008, no. 5, pp. 192–197. (In Russ.).
7. Zelikman A. N., Kreyn O. E., Samsonov G. V. *Metallurgiya redkikh metallov* [Metallurgy of rare metal]. Moscow, Metallurgiya, 1964, p. 316. (In Russ.).
8. Orlov V. M., Fedorova L. A., Kalinnikov V. T., Gusev P. T., Yaroshenko V. V., Orlikova E. G., Suslov A. P., Baranov S. V., Rovnyi S. I., Valeev S. M.-A. *Sposob polucheniya poroshka tsirkoniya* [The method of the zirconium powder producing]. Patent RF [Patent Application], no. 2304488, 2007. (In Russ.).
9. Mokrushin V. V., Tsarev M. V., Berezhko P. G., Postnikov A. Yu., Yaroshenko V. V., Yukhimchuk A. A., Orlov V. M., Baranov S. V., Valeev S. M.-A., Kononov V. A., Levchenkova O. N., Potekhin A. A. *Sposob polucheniya metallichesкого порошка* [The method of the metal powder producing]. Patent RF [Patent Application], no. 2634110, 2017. (In Russ.).

Информация об авторах

И. Ф. Кашафдинов — старший научный сотрудник;
В. В. Мокрушин — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
М. В. Царев — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отдела;
О. Ю. Забродина — инженер-исследователь 2-й категории;
И. А. Царева — ведущий инженер-исследователь;
А. А. Потехин — начальник научно-исследовательской группы;
Д. В. Чулков — старший научный сотрудник;
Р. М. Баикин — инженер-исследователь 1-й категории;
П. Г. Бережко — кандидат химических наук.

Information about the authors

I. F. Kashafdinov — senior staff scientist;
V. V. Mokrushin — PhD (Physics and Mathematics), leading scientist;
M. V. Tsarev — PhD (Physics and Mathematics), head of research department;
O. Yu. Zabrodina — 2d category research engineer;
I. A. Tsareva — leading research engineer;
A. A. Potekhin — research group leader;
D. V. Chylkov — senior staff scientist;
R. M. Baikin — 1st category research engineer;
P. G. Berezhko — PhD (Chemistry).

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.