

Научная статья
УДК 546.831, 544.023.57
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.044

ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПОРОШКОВ ЦИРКОНИЯ МЕТОДОМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ АДсорбЦИИ АЗОТА

**Анастасия Дмитриевна Селезнева¹, Ильдар Фаритович Кашафдинов²,
Максим Владимирович Царев³, Дмитрий Геннадьевич Иванов⁴, Петр Леонидович Киселев⁵**
^{1–5}Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский
институт экспериментальной физики, Саров, Россия
Автор, ответственный за переписку: Максим Владимирович Царев, tsarev@dep19.vniief.ru

Аннотация

Работа посвящена определению удельной поверхности мелкодисперсных порошков циркония разных производителей методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием современного аналитического оборудования. Исследовались натриетермические порошки циркония двух разных производств, а также крупный порошок электролитического циркония после его измельчения по гидридной технологии. В результате получены значения величин удельной поверхности исследованных порошков циркония по методу БЭТ, а также отмечены особенности проведения таких измерений на анализаторе «Сорбтометр-M002» применительно к указанным материалам.

Ключевые слова:

порошок циркония, удельная поверхность, адсорбционный метод, изотерма адсорбции

Для цитирования:

Определение удельной поверхности порошков циркония методом низкотемпературной адсорбции азота / А. Д. Селезнева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 233–237. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.044

Original article

DETERMINATION OF THE SPECIFIC SURFACE OF FINE-DISPERSED ZIRCONIUM POWDERS BY LOW-TEMPERATURE NITROGEN ADSORPTION METHOD

Anastasiya D. Selezneva¹, Ildar F. Kashafdinov², Maxim V. Tsarev³, Dmitry G. Ivanov⁴, Petr L. Kiselev⁵
^{1–5}FSUE “RFNC – VNIIEF”, Sarov, Russia
Corresponding author: Maxim V. Tsarev, tsarev@dep19.vniief.ru

Abstract

The work is devoted to determination of the specific surface of fine-dispersed zirconium powders of different producers by low-temperature nitrogen adsorption method using modern analytical equipment. Sodium-reduced zirconium powders of two different productions, as well as coarse electrolytic zirconium powder after its grinding by hydride technology, were researched in the present work. Consequently the values of the specific surface of the studied zirconium powders by the BET method were obtained, and features of such measurements by “Sorbtoometr-M002” evaluator for the specified materials were noted.

Keywords:

zirconium powder, specific surface, adsorption method, adsorption isotherm

For citation:

Determination of the specific surface of fine-dispersed zirconium powders by low-temperature nitrogen adsorption method / A. D. Selezneva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 233–237. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.044

Введение

Мелкодисперсные порошки циркония находят широкое применение во многих областях промышленности благодаря высоким энергетическим и кинетическим параметрам горения. Наряду со степенью дисперсности и химическим составом важной характеристикой данных порошков также является величина удельной поверхности.

Целью настоящей работы являлось определение величины удельной поверхности порошков циркония методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием современного аналитического оборудования.

Экспериментальная часть

На основе проведенного литературного обзора и сравнительного анализа доступных методов определения удельной поверхности [1–3], для экспериментальной отработки был выбран метод БЭТ. Данный

метод связывает адсорбцию (a) вещества на поверхности с давлением пара (p) вещества над поверхностью и описывает полимолекулярную адсорбцию в интервале давлений от $p = 0$ до давления насыщенного пара адсорбируемого вещества p_0 . Когда давление достигает p_0 , начинается конденсация вещества на поверхности с образованием объёмной фазы.

В настоящей работе объектами исследования являлись различные партии и загрузки порошков циркония, полученные на разных предприятиях-изготовителях.

Образцом № 1 являлся мелкодисперсный порошок натриетермического циркония, изготовленный на предприятии № 1. Образцом № 2 являлся мелкодисперсный порошок циркония, полученный из крупнодисперсного электролитического порошка, изготовленного на предприятии № 2, после его измельчения по гидридной технологии с последующим просеиванием через сито в 40 мкм. Образцами № 3–10 являлись мелкодисперсные порошки натриетермического циркония различных партий и загрузок, изготовленные на предприятии № 3.

Удельную поверхность порошков циркония определяли при помощи анализатора «Сорбтометр-M002» (разработанного специалистами Института катализа им. Н. И. Борескова СО РАН и серийно изготавливаемого ЗАО «Катакон», город Новосибирск). Исследования осуществлялись в динамическом режиме с постоянной продувкой системы газом-носителем.

Пробу исследуемого образца загружали в ампулу, которую закрепляли в держателе, и помещали в адсорбер. Через порошок при температуре жидкого азота пропускали стационарный поток смеси газа-носителя (гелия) и газа-адсорбата (азота) в заданном соотношении. Процентное содержание компонентов в газовой смеси, прошедшей через ампулу с пробой образца, регистрировалось детектором, снабжённым блоком управления и термостабилизацией. В качестве детектора использовался датчик теплопроводности. Блок управления и термостабилизации обеспечивал постоянную температуру нити датчика и формировал сигнал, пропорциональный концентрации азота в газовой смеси (рис. 1).

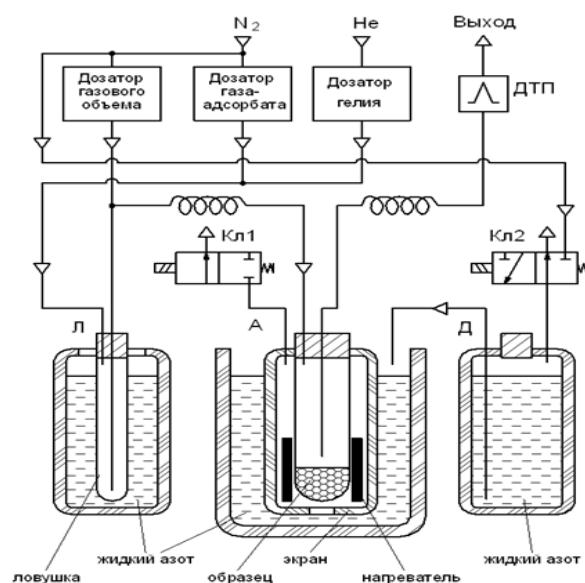


Рис. 1. Технологическая схема анализатора «Сорбтометр-M002»

Сигналы с детектора состава газовой смеси и датчика температуры поступали в устройство управления и обработки сигналов. По результатам измерений объёма газа, сорбируемого на испытуемом образце, управляющая программа рассчитывала значение удельной поверхности образца.

В состоянии поставки порошки циркония находились на воздухе либо в запаянных полиэтиленовых пакетах с водой, в связи с этим в исследуемых материалах присутствовали примесные соединения, концентрирующиеся на поверхности частиц порошков. Данные адсорбированные соединения могли оказывать негативное влияние на точность и воспроизводимость результатов измерений удельной поверхности по методу БЭТ. В связи с этим для очистки поверхности частиц от примесей была проведена предварительная термоподготовка образцов, которая заключалась в прогреве навески порошков при температуре 90 °С в токе газа-адсорбата в течение 1 ч.

Измерение удельной поверхности в анализаторе «Сорботметр-М002» реализовано путём проведения последовательных циклов адсорбции и десорбции образцом газа-адсорбата (азота) в смеси с газом-носителем (гелием). В связи с этим для определения оптимальной температуры десорбции, позволяющей полностью удалить азот, адсорбированный образцом за один цикл, была проведена отдельная серия экспериментов (рис. 2). В ходе этих экспериментов было установлено, что полное удаление адсорбированного газа с поверхности порошка циркония достигается при температуре минус 90 °С.

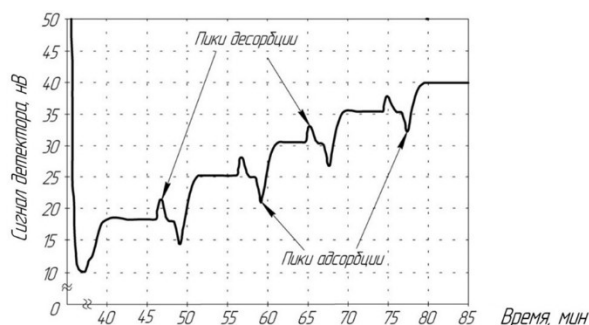


Рис. 2. Типовая диаграмма адсорбции — десорбции азота

Для обоснования правомерности использования моделей метода БЭТ (Брунауэра, Эммета, Теллера) для обработки результатов измерений была проведена серия экспериментов по установлению типа изотермы адсорбции — десорбции исследуемых порошков циркония. В результате этих экспериментов на примере образца № 3 была получена полная изотерма адсорбции — десорбции данного материала (рис. 3). Изотерма была получена по отдельным точкам, соответствующим измеренным значениям объёмов газа-адсорбата при различных относительных парциальных давлениях газа в условиях сорбционного равновесия. Измерения проводили в диапазоне парциальных давлений газа-адсорбата в смеси с газом-носителем (P/P_0) от 0 до 1,0.

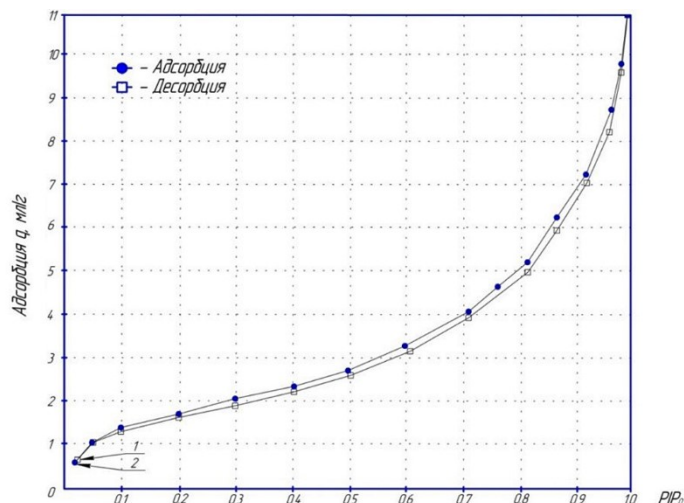


Рис. 3. Полная изотерма адсорбции — десорбции порошка циркония:
1 — изотерма десорбции; 2 — изотерма адсорбции

Исходя из существующих типов изотерм, представленных, например, в работе [4], было установлено, что изотерма адсорбции — десорбции порошка циркония образца № 3 близка к классическому II типу, который присущ непористым или макропористым адсорбентам и представляет собой свободную моно-полислойную адсорбцию. Получение изотермы II типа обусловлено тем, что при малых значениях давлений P/P_0 происходит заполнение мелких пор сорбента газом и по мере увеличения давления в системе заполняются крупные поры. Следовательно, процесс десорбции начинался с крупных пор, а с понижением давления происходит освобождение более мелких.

На рисунке 3 можно увидеть, что полное насыщение адсорбированным газом монослоя поверхности порошка циркония достигалось при относительном давлении $P/P_0 \approx 0,3$. При увеличении давления в системе от 0,3 до 1,0 осуществлялась полислойная адсорбция порошка. Таким образом, можно заключить, что величина адсорбции при любом заданном парциальном давлении газа-адсорбата практически совпадает с величиной десорбции. Это свидетельствует о том, что в данной системе отсутствует петля гистерезиса, следовательно, в структуре частиц порошка нет мезопор [5].

Результаты и обсуждение

После установления типа изотермы адсорбции — десорбции исследуемых материалов и определения оптимальных условий проведения измерений путём проведения последовательных циклов адсорбции и десорбции были получены данные о количествах адсорбированного газа на поверхности образцов и проведена их обработка в соответствии с подходами, принятыми в методе БЭТ.

Для этого зависимости объема газа-адсорбата, сорбируемого на образце, от объема смеси газа-носителя и газа-адсорбата, пропущенного через образец, спрямляли в соответствии с уравнением БЭТ [6]:

$$1/(g(P_0/P) - 1) = (1/(g_m C)) + ((C - 1)/(g_m C)) \cdot P/P_0, \quad (1)$$

где q — масса газа, адсорбированного при относительном давлении P/P_0 ; P — равновесное давление газа; P_0 — давление насыщенного пара газа-адсорбата при температуре жидкого азота; q_m — вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой; C — константа БЭТ, относящаяся к энергии адсорбции в первом адсорбированном слое, и, следовательно, ее значение характеризует взаимодействие адсорбент/адсорбат.

Значения удельной поверхности для исследуемых материалов были рассчитаны по уравнению [6]:

$$S_{уд} = g_m N_0 \omega_m, \quad (2)$$

где q_m — вес адсорбированного вещества, образующего покрывающий всю поверхность монослой; N_0 — число Авогадро; ω_m — площадь, занимаемая молекулой адсорбата в монослой.

Суммарная погрешность измерений удельной поверхности исследуемых образцов на анализаторе «Сорбтометр-М002» не превышала 3,4 %.

Для сравнения удельная поверхность по БЭТ для всех исследованных в работе порошков параллельно определялась на анализаторе, работающем в статическом режиме. Термоподготовка образцов перед измерениями на данном приборе заключалась в прогреве навески при температуре 90 °С в течение 1 ч. Суммарная погрешность измерений удельной поверхности на анализаторе, работающем в статическом режиме, не превышала 3,7 %.

Результаты измерений величины удельной поверхности по БЭТ исследованных порошков циркония, полученные на анализаторах, работающих в статическом и динамическом режимах, представлены в таблице.

Результаты измерений удельной поверхности порошков циркония

№ образца	Удельная поверхность $S_{БЭТ}$, м ² /г	
	Динамические измерения	Статические измерения
1	12,71 ± 0,43	11,96 ± 0,47
2	1,39 ± 0,05	1,34 ± 0,11
3	5,72 ± 0,24	5,76 ± 0,31
4	7,69 ± 0,26	11,02 ± 0,41
5	5,98 ± 0,20	7,52 ± 0,28
6	16,52 ± 0,56	19,28 ± 0,71
7	9,84 ± 0,33	11,09 ± 0,14
8	46,14 ± 1,56	48,36 ± 1,07
9	9,14 ± 0,31	10,66 ± 0,20
10	14,26 ± 0,48	15,17 ± 0,67

Из таблицы можно увидеть, что значения удельной поверхности опытных партий порошка циркония, полученные на анализаторе «Сорбтометр-М002», работающем в динамическом режиме, незначительно отличаются от значений, полученных с помощью прибора, работающего в статическом режиме. Различия в полученных результатах обусловлены погрешностью измерений, проводимых на данных приборах.

Заключение

Подобраны оптимальные режимы термоподготовки образцов циркония. Определены значения удельной поверхности исследованных материалов методом низкотемпературной адсорбции азота с использованием пятиточечного алгоритма обработки результатов измерений.

Полученные результаты величины удельной поверхности образцов циркония незначительно отличаются от значений, определенных с помощью анализатора, работающего в статическом режиме.

Список источников

1. Носенко А. А., Половнева С. И. Методы и устройства для измерения удельной поверхности дисперсных материалов // Известия вузов. Прикладная химия и биотехнология. 2017. Т. 7, № 2. С. 113–121.
2. Вячеславов А. С., Померанцева Е. А. Измерение площади поверхности и пористости методом капиллярной конденсации азота: методич. разработка. М.: МГУ, 2006. С. 55.
3. Вячеславов А. С., Ефремова М. Определение площади поверхности и пористости материалов методом сорбции газов: методич. разработка. М.: МГУ, 2011. С. 65.
4. Грег С., Синг К. Адсорбция. Удельная поверхность. Пористость: пер. с англ. 2-е издание. М.: Мир, 1970. С. 306.
5. Карнаухова А. П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1999. С. 77–80.
6. Буянова Н. Е., Карнаухов А. П., Алабузов Ю. А. Определение удельной поверхности дисперсных и пористых материалов. Новосибирск: Наука, 1978. С. 6–7.

References

1. Nosenko A. A., Polovneva S. I. Metody i ustroystva dlya izmereniya udel'noy poverkhnosti dispersnykh materialov [Methods and devices for measuring specific surface of dispersed materials]. *Izvestiya vuzov. Prikladnaya Khimiya i Biotekhnologia* [Proceeding of Universities. Applied Chemistry and Biotechnology], 2017, vol. 7, no. 2, pp. 113–121. (In Russ.).
2. Vyacheslavov A. S., Pomerantseva E. A. *Izmerenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti metodom kapillyarnoi kondensatsii azota* [Instrumentation of the specific surface and porosity by capillary nitrogen condensation method]. Moscow, MGU, 2006, p. 55. (In Russ.).
3. Vyacheslavov A. S., Efremova M. *Opredelenie ploshchadi poverkhnosti i poristosti matelialov metodom sorbtzii gazov* [Determination of the specific surface and porosity of materials by trapping gases method]. Moscow, MGU, 2011, p. 65. (In Russ.).
4. Greg S., Sing K. *Adsorbtsiya. Udel'naya poverkhnost'. Poristost'* [Adsorption. The specific surface. The porosity]. Moscow, Mir, 1970, p. 306. (In Russ.).
5. Karnaukhov A. P. *Adsorbtsiya. Tekstura dispersnykh i poristykh materialov* [Adsorption. The texture of the dispersed and porous materials]. Novosibirsk, Nauka, 1999, pp. 77–80. (In Russ.).
6. Buyanova N. E., Karnaukhov A. P., Alabuzhev Yu. A. *Opredelenie udel'noi poverkhnosti dispersnykh i poristykh materialov* [Determination of the specific surface of the dispersed and porous materials]. Novosibirsk, Nauka, 1978, pp. 6–7. (In Russ.).

Информация об авторах

А. Д. Селезнева — инженер-исследователь 3-й категории;

И. Ф. Кашафдинов — старший научный сотрудник;

М. В. Царев — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отдела;

Д. Г. Иванов — начальник научно-исследовательской группы;

П. Л. Киселев — ведущий инженер-исследователь.

Information about the authors

A. D. Selezneva — 3d category research engineer;

I. F. Kashafdinov — senior staff scientist;

M. V. Tsarev — PhD (Physics and Mathematics), head of research department;

D. G. Ivanov — head of research group;

P. L. Kiselev — advanced research engineer.

Статья поступила в редакцию 01.02.2023; одобрена после рецензирования 13.02.2023; принята к публикации 14.02.2023.
The article was submitted 01.02.2023; approved after reviewing 13.02.2023; accepted for publication 14.02.2023.