

Научная статья
УДК 541.35
doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.005

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ АГРЕГИРОВАНИЯ И ДЕЗАГРЕГИРОВАНИЯ ЧАСТИЦ ВЫСОКОДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ

**Павел Григорьевич Бережко¹, Ольга Юрьевна Забродина², Максим Владимирович Царев³,
Валерий Вадимович Мокрушин⁴, Ирина Алексеевна Царева⁵, Антон Евгеньевич Канунов⁶,
Ильдар Фаритович Кашафдинов⁷, Кирилл Владимирович Коршунов⁸, Алексей Эдвинович Ивашов⁹,
Светлана Александровна Пичугина¹⁰**

^{1–10}Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский
институт экспериментальной физики, Саров, Россия

Автор, ответственный за переписку: Максим Владимирович Царев, tsarev@dep19.vniief.ru

Аннотация

При длительном хранении влажного высокодисперсного порошка металлического циркония в определенных условиях может протекать процесс агрегирования частиц, который приводит к переходу порошка в твердый комковидный материал, не обладающий сыпучестью, что существенно ограничивает его применение. Цель настоящей работы состояла в установлении вероятных причин, приводящих к агрегированию частиц порошков циркония при длительном хранении, и оценке возможности перевода комковидного материала в исходное порошкообразное состояние с сохранением его основных физико-химических свойств. Установлено, что наиболее вероятной причиной агрегирования частиц является способность атомов циркония, находящихся в поверхностных слоях металла, участвовать в образовании оксо-мостиковых связей в условиях кислой среды. На примере комковидного материала, образовавшегося при хранении металлического порошка натриетермического циркония марки ПЦрН-А, опробован способ дезагрегации частиц путем обработки раствором гидроксида натрия, который позволяет необратимо перевести комковидный материал в устойчивое порошкообразное состояние, характерное для кондиционного порошка. Механизм щелочной обработки заключается в необратимом разрыве оксо-мостиковых связей в материале, и образовании на поверхности частиц циркония гидроксильных групп, что сопровождается разрушением агрегатов и их распадом на индивидуальные частицы. Показано, что обработка раствором гидроксида натрия различной концентрации не приводит к значимому изменению химического состава поверхностных слоев частиц, и позволяет сохранить основные физико-химические характеристики порошка циркония. Образцы порошка циркония исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, рентгеноспектрального микроанализа. Определено содержание общего и активного циркония, значение удельной поверхности порошков. Оценена их чувствительность к трению и электрической искре.

Ключевые слова:

порошок циркония, длительное хранение, агрегирование частиц, комковидный материал, способ дезагрегирования частиц, чувствительность к внешним воздействиям

Для цитирования:

Изучение процессов агрегирования и дезагрегирования частиц высокодисперсного порошка циркония / П. Г. Бережко [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 33–40. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.005.

Original article

STUDY OF AGGREGATION AND DISAGGREGATION PROCESSES OF HIGHLY DISPERSED ZIRCONIUM POWDER PARTICLES

**Pavel G. Berezhko¹, Olga Yu. Zabrodina², Maxim V. Tsarev³, Valeriy V. Mokrushin⁴, Irina A. Tsareva⁵,
Anunov E. Kanunov⁶, Ildar F. Kashafdinov⁷, Kirill V. Korshunov⁸, Aleksey I. Ivashov⁹, Svetlana A. Pichugina¹⁰**

^{1–10}FSUE "RFNC — VNIIEF", Sarov, Russia

Corresponding author: Maxim V. Tsarev, tsarev@dep19.vniief.ru

Abstract

During long-term storage of wet fine zirconium metal powder under certain conditions the process of particles aggregation may start, which leads to powder transformation into a solid lumpy material, which significantly limits its application range. The purpose of this work was to establish the probable causes leading to the aggregation of zirconium powder particles during long-term storage, and to assess the possibility of transferring the lumpy material to its initial powdery state while preserving its basic physical and chemical properties. Particles aggregation most likely happens due to participation of zirconium atoms of the metal layers in formation of oxo-bridging bonds in acidic medium. Lumpy material formed in the process of storage of sodium-thermal zirconium metal powder (PZrN-A) was used as an example for testing the method of particles disaggregation by means of sodium hydroxide solution treatment, which makes it possible to transform the lumpy material into a stable powdery state typical for standard powder. The mechanism of alkaline treatment consists in the irreversible rupture of oxo-bridging bonds

in the material, and the formation of hydroxyl groups on the surface of zirconium particles, which is accompanied by the destruction of aggregates and their disintegration into individual particles. Treatment with sodium hydroxide solution of different concentration demonstrates no significant changes in chemical composition of particles surface layers and makes it possible to maintain the main physical and chemical characteristics of zirconium powder. Samples of zirconium powder were studied by scanning electron microscopy, X-ray spectral microanalysis. The content of total and active zirconium, the value of the specific surface area of the powders was determined. Their sensitivity to friction and electric spark is evaluated.

Keywords:

zirconium powder, long-term storage, particles aggregation, lumpy material, particles disaggregation method, sensitivity to external effects

For citation:

Study of aggregation and disaggregation processes of highly dispersed zirconium powder particles / P. G. Berezhko [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 33–40. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.005

Введение

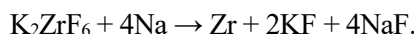
Хорошо известно, что сухие высокодисперсные порошки металлического циркония легко воспламеняются на воздухе, поэтому их хранение и перевозка осуществляются во влажном состоянии. В то же время, при длительном хранении влажного натриетермического порошка циркония, в определенных условиях может протекать процесс агрегирования частиц, который приводит к переходу порошка в твердый комковидный материал, не обладающий сыпучестью, что ограничивает его применение.

Цель настоящей работы состояла в установлении вероятных причин, приводящих к агрегированию частиц порошков циркония при длительном хранении, и оценке возможности перевода комковидного материала в исходное порошкообразное состояние с сохранением его основных физико-химических свойств.

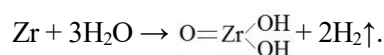
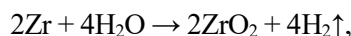
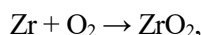
Теоретическая часть

Для установления вероятных причин, приводящих к агрегированию частиц порошков циркония при длительном хранении, был проведен анализ технологического процесса получения натриетермического порошка [1–5], а также известных данных о химических свойствах циркония и его соединений.

В основе схемы получения порошка натриетермического циркония (см., например, [5, 6]) лежит реакция гексафторцирконата калия с металлическим натрием:



Выделяющегося при реакции тепла недостаточно, поэтому восстановление проводят с внешним подогревом до (700–800) °С. С целью получения при этой температуре солевых продуктов реакции в жидком состоянии, предварительно смешивают гексафторцирконат калия с эквимольной смесью NaCl + KCl в массовом соотношении 3 : 1 [6]. После окончания стадии восстановления циркония охлажденную реакционную массу (плав) подвергают дроблению и измельчению, а затем порошок металла отмывают от солей — продуктов реакции, сначала водой, а затем разбавленной соляной кислотой [5, 6]. Далее с целью удаления остатков кислоты порошок снова промывают водой до нейтральной реакции среды. Согласно [1], порошок натриетермического циркония обладает высокой дисперсностью — размер частиц мелкой фракции составляет (0,1–0,2) мкм. Поверхность частиц порошка рыхлая и шероховатая, а поверхностный оксидный слой частиц состоит из диоксида и гидроксида циркония [1]. Принято считать, что поверхностная пленка на частицах формируется на конечной стадии получения порошка, например, при его промывке водой на воздухе, в основном, по реакциям:



Таким образом, поверхностный оксидный слой содержит атомы циркония (IV), которые образуют химические связи $\text{>Zr}=\text{O}$, $\text{>Zr}\begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, $\text{>Zr}-\text{OH}$.

Характерными свойствами водных растворов соединений циркония являются [7–12]: 1) интенсивный гидролиз соединений циркония при взаимодействии с водой; 2) образование полимерных ионов циркония

за счет водородных связей между гидроксильными группами, присоединенными, например, к двум соседним атомам (ионам) циркония; 3) образование так называемых комплексных ионов, в которых в качестве центральных атомов выступают атомы (ионы) циркония.

Типичным примером полимерных ионов циркония, существующих в растворах оксихлорида циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, являются полимерные, тетрамерные катионы состава $[Zr_4(OH)_8(H_2O)_{16}]^{8+}$ [9–12]. В них атомы металла связаны между собой парами гидроксильных мостиков с помощью водородных связей. В твердом оксихлориде циркония $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ также содержатся устойчивые катионы с четырьмя атомами (ионами) циркония, связанными парами гидроксильных мостиков [9–12]. Приведенный пример показывает решающее значение гидроксильных групп в образовании устойчивых полимерных ионов циркония в растворах его соединений и в его твердых соединениях.

Анализируя приведенную информацию, можно предположить, что наиболее вероятной причиной, приводящей к агрегированию частиц порошка циркония при длительном хранении, является наличие водородных связей между гидроксильными группами, принадлежащими атомам циркония, находящимся на поверхности соседних частиц металла. В случае, например, неполного удаления кислоты на стадии промывки полученного порошка водой и наличия кислой среды во влажной массе материала в процессе его хранения это может приводить к образованию оксо-мостиковых связей $\text{>Zr}-O-\text{Zr}<$ между указанными атомами циркония за счет протекания реакции дегидратации (рис. 1). Данный процесс, происходящий при длительном хранении материала во влажной среде с водородным показателем $pH < 7,0$, может сопровождаться «сшиванием» индивидуальных частиц металла в трехмерные, крупные и плотные агрегаты — так называемые «комки», что в конечном счете может существенно ограничить его применение. При этом водородные связи между гидроксильными группами, принадлежащими атомам циркония двух соседних частиц порошка, также, вероятно, могут вносить свой вклад в «сшивание» индивидуальных частиц в трехмерные агрегаты.

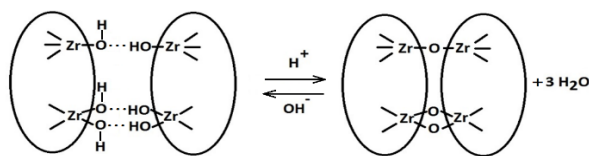


Рис. 1. Схема, иллюстрирующая образование и разрушение оксо-мостиковых связей между поверхностными атомами циркония

Принимая данную гипотезу о причине, приводящей к агрегированию частиц при длительном хранении, можно предположить, что попытка перевода комковидного материала в сыпучий порошок путем механического воздействия, вероятно, не позволит добиться устойчивого эффекта, и при дальнейшем хранении порошок снова будет возвращаться в комковидное состояние. Необратимый перевод возможен только в случае необратимого разрыва оксо-мостиковых связей между гидроксильными группами поверхностных атомов металла соседних частиц порошка. Разрыв этих связей можно осуществить путем обработки комковидного материала раствором щелочи (рис. 1), учитывая при этом, что металлический цирконий со щелочью не взаимодействует [7, 8]. При этом последующая нейтрализация кислоты исключит возможность повторного агрегирования частиц при дальнейшем хранении, поскольку в отсутствие кислой среды образование оксо-мостиковых связей по схеме на рис. 1 становится невозможным.

Результаты

С целью проверки сделанных предположений был исследован комковидный материал, образовавшийся при хранении влажного порошка натриетермического циркония марки ПЦрН-А в запаянных полиэтиленовых пакетах в течение более 15 лет. При этом основное внимание уделялось установлению возможности необратимого перевода комковидного материала в сыпучий порошок путем обработки раствором щелочи и сравнению характеристик полученного и кондиционного порошков. Для этого значения некоторых параметров комковидного материала сравнивали со значениями его параметров после обработки раствором гидроксида натрия (NaOH) различных концентраций, после ультразвуковой обработки (УЗО) или механического перемешивания водной суспензии, а также с параметрами, соответствующими кондиционному порошку марки ПЦрН-А.

Для отбора проб исходного материала твердую комковидную массу в запаянном полиэтиленовом пакете разминали небольшими усилиями «от руки» до пастообразного состояния, после чего вскрывали пакет и извлекали необходимое количество материала. После добавления к отобранной пробе дистиллированной воды в соотношении 5 : 1 и ручного перемешивания с помощью лопатки наблюдали образование однородной суспензии, осаждающийся из которой плотный твердый осадок с трудом поддавался отбору.

Для проведения щелочной обработки исследуемого материала и изучения влияния концентрации щелочи на свойства обработанных проб навески исходного комковидного материала массой 3,0 г помещали в круглодонные колбы и при постоянном перемешивании к каждой из них добавляли по 20 мл раствора NaOH различной концентрации: 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 и 1,0 М. Для сравнения в «глухом» опыте к такой же навеске циркония добавляли 20 мл дистиллированной воды. Образовавшиеся суспензии перемешивали с помощью мешалки со скоростью 200 об./мин в течение 30–60 мин при $T = (20–25) ^\circ\text{C}$. По истечении указанного времени суспензии помещали на мембранные фильтры с диаметром пор 0,1 мкм и отмывали дистиллированной водой до нейтрального значения pH среды, определяемого бумажным индикатором. Полученные остатки высушивали при $T = (65–70) ^\circ\text{C}$ в течение 15 ч. Параллельно для сравнения достигаемого эффекта проводили УЗО образцов комковидного материала. Для этого водную суспензию с навеской исходного материала, помещенную в полиэтиленовый пакет, обрабатывали ультразвуком с частотой 18 кГц в течение 0,5 ч, после чего образцы высушивали в вышеуказанном режиме.

Также образцы были заложены на длительное опытное хранение в слое воды.

Внешний вид частиц порошка, рельеф их поверхности, а также элементный химический состав поверхностных и приповерхностных слоев частиц исследовали с помощью методов электронной микроскопии (ЭМ) и рентгеновского спектрального микроанализа (РСМА). Элементный анализ проводили при ускоряющем напряжении 25 кВ и токе первичного электронного пучка 1,2 нА; остаточное давление в камере не превышало $\approx 1 \cdot 10^{-6}$ мм рт. ст. Анализ всех образцов проводили в одинаковых условиях по энергиям первичного пучка и при сканировании фрагментов материалов на одинаковых масштабах рассмотрения (площадь поверхности фрагментов анализа составляла 597×515 мкм²).

Определение общего и активного циркония проводили гравиметрическим методом после изотермической выдержки пробы при $T = (800–850) ^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Массовую долю циркония $\omega(\text{Zr}_{\text{общ}})$, мас. % вычисляли по формуле:

$$\omega(\text{Zr}_{\text{общ}}) = \frac{(m_2 - m_1) \cdot 0,7403}{m} \cdot 100,$$

где m_2 — масса тигля с остатком после прокаливании, г; m_1 — масса тигля, г; 0,7403 — коэффициент пересчета диоксида циркония на цирконий; m — масса циркония (навеска), г.

Массовую долю активного циркония $\omega(\text{Zr}_{\text{акт}})$, мас. % вычисляли по формуле:

$$\omega(\text{Zr}_{\text{акт}}) = \frac{C \cdot 2,851}{m} \cdot 100,$$

где C — привес кислорода, получаемый при прокаливании порошка циркония до диоксида циркония, оценивали как разницу массы тигля с порошком после и до прокаливании; 2,851 — отношение молекулярных масс циркония и кислорода; m — масса циркония (навеска), г.

Удельную поверхность образцов по БЭТ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота после предварительного прогрева навески 1,0 г в токе азота при $T = 110 ^\circ\text{C}$ в течение 0,5 ч. Время установления адсорбционного равновесия в условиях измерений составляло 150 с, десорбцию азота проводили при $T = -90 ^\circ\text{C}$. Фракционный состав порошков определяли методом лазерного светорассеяния с предварительным растиранием навески массой 0,02 г в фарфоровой ступке с добавлением 0,017 г фосфорнокислого натрия в качестве поверхностно-активного вещества (ПАВ) и 0,5 мл этилового спирта. Перед измерением проводили УЗО водной суспензии материала в течение 240 с при мощности ультразвука 200 Вт. Структурно-механические характеристики образцов, такие как насыпная плотность, плотность после утряски и коэффициент уплотняемости K_u определяли в соответствии с рекомендациями работы [13] путем засыпания навески материала в матрицу калиброванного объема.

Чувствительность порошка циркония к трению оценивали в соответствии с ОСТ 3-6609-90 на приборе с вращательным движением трущихся поверхностей по значению максимального давления, не приводящего к воспламенению при различных значениях скорости и пути. Степень чувствительности

порошка к электрической искре оценивали в соответствии с ОСТ В84-1909-81 путем определения значения энергии электрической искры, приводящей к воспламенению навески с вероятностью 1,0 и 50,0 % соответственно.

Результаты и их обсуждение

Характерные ЭМ изображения исходного комковидного материала, а также порошка, полученного после обработки исходного материала 0,01 М раствором щелочи, приведены на рис. 2, из которого видно, что после щелочной обработки появляются хорошо просматриваемые границы между индивидуальными частицами, что однозначно свидетельствует о достижении эффекта дезагрегации. Изображения порошков, полученных после обработки более концентрированными растворами щелочи, а также порошка, перемешанного в дистиллированной воде («глухой» опыт), и порошка, полученного после УЗО водной суспензии, также свидетельствуют о наличии хорошо просматриваемых границ между индивидуальными частицами.

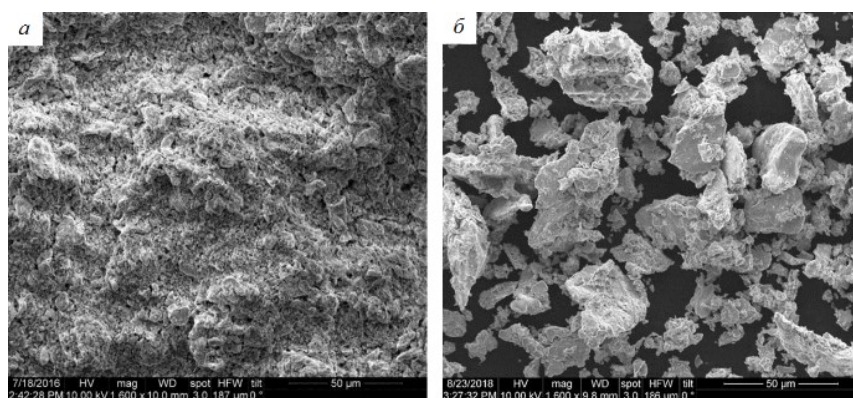


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения порошка натрийтермического циркония до (а) и после (б) обработки 0,01 М раствором NaOH, увеличение 1600х

В дополнение к ЭМ, однозначно и объективно иллюстрирующей наличие эффекта дезагрегации частиц, было установлено, что структурно-механические характеристики исследуемого материала слабо изменяются после всех указанных воздействий (табл. 1). Слабая тенденция к росту удельной поверхности и насыпной плотности образцов после обработки может быть обусловлена небольшим увеличением количества мелкой фракции (см. табл. 1), которое приводит к более плотному заполнению объема при свободной насыпке. Косвенно это также может подтверждать достижение эффекта дезагрегации частиц циркония после всех указанных видов обработки.

Таблица 1

Удельная поверхность, фракционный состав и структурно-механические характеристики исследуемых материалов

Характеристика	Образец				
	Комковидный материал (размятый «от руки»)	Порошок после УЗО		Порошок после щелочной обработки 0,1 М	
		свежий	через 6 мес	свежий	через 6 мес
Насыпная плотность, г/см ³	1,43 ± 0,06	1,52 ± 0,02	Не определяли	1,64 ± 0,04	Не определяли
Плотность после утряски, г/см ³	2,21 ± 0,11	2,29 ± 0,05		2,27 ± 0,03	
K _y , отн. ед.	0,35	0,34		0,28	
S _{уд} , м ² /г	8,53 ± 0,10	9,41 ± 0,13		9,38 ± 0,01	
Фракционный состав, %					
Менее 10 мкм	47,8	50,3	49,3	49,2	49,1
От 10 до 20 мкм	25,5	24,5	24,7	24,5	24,3
Более 20 мкм	24,2	22,8	23,5	20,5	24,2

В то же время, результаты, полученные указанными выше методами анализа, показали, что устойчивый и необратимый эффект дезагрегации частиц порошка циркония сохраняется в течение длительного времени только для проб, подвергнутых обработке щелочью (см. табл. 1). Пробы этих порошков, находящиеся под слоем воды в объемном соотношении 5 : 1, легко взмучивались лопаточкой, образуя однородные суспензии даже после длительного хранения (не менее 6 мес). Пробы порошка из «глухого» опыта и порошка, полученного после УЗО исходного материала, уже через 2–3 сут хранения взмучивались заметно хуже, и для получения однородных суспензий требовали интенсивного перемешивания.

Таким образом, проведенные эксперименты косвенно подтвердили сделанное предположение о причинах, приводящих к образованию агрегатов, и показали эффективность предложенного способа дезагрегирования комковидного материала путем щелочной обработки [16]. При этом важным вопросом, касающимся возможности применения порошка циркония, являлись оценка влияния щелочной обработки на химический состав поверхностных слоев частиц и чувствительность обработанного порошка к внешним воздействиям. Для этого необходимо было установить наличие возможных изменений в химическом составе и свойствах поверхности циркония после обработки, а также изучить их зависимость от концентрации раствора щелочи.

Результаты гравиметрического анализа показали (табл. 2), что увеличение концентрации щелочного раствора в широких пределах (0–1,0) М не оказывает влияния на содержание основного вещества в материале, а содержание активного металла имеет слабую тенденцию к увеличению. При этом данные РСМА свидетельствуют о том, что значимого изменения примесного состава поверхностных и приповерхностных слоев частиц не происходит при любой концентрации щелочного раствора и выявить зависимость содержания какого-либо элемента от концентрации раствора щелочи не представляется возможным.

Результаты определения параметров, важных с точки зрения обеспечения безопасности работы при использовании дезагрегированного порошка, свидетельствуют, что обработка раствором NaOH любой концентрации не влияет на чувствительность материала к трению и электрической искре (см. табл. 2). Таким образом, предложенный способ [14] обработки комковидного материала, получаемого в определенных условиях при длительном хранении влажного порошка натриетермического циркония, позволяет перевести его в устойчивое порошкообразное состояние, характерное для кондиционного порошка, при этом получающийся порошок удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к безопасной работе с данным материалом.

Таблица 2

Содержание основного вещества и активного металла в исследуемых материалах,
а также их чувствительность к различным воздействиям

Проба		Массовая доля циркония, мас. %		Степень чувствительности к электрической искре	Оценка чувствительности к трению	
		общего	активного		Степень опасности ручных работ	Класс опасности ручных работ
Комковидный материал (размятый «от руки»)		94,3	75,6	Высокая	Очень высокая	4
«Глухой» опыт		94,3	76,8	Не определяли	Не определяли	
Порошки после щелочной обработки	0,01 М	93,7	78,0	Высокая	Очень высокая	4
	0,05 М	94,4	78,7			
	0,1 М	94,4	78,6			
	0,3 М	94,3	77,9			
	0,5 М	94,1	78,8			
	0,7 М	94,7	79,6			
	1,0 М	94,7	79,5		Не определяли	

Выводы

При хранении влажного высокодисперсного порошка циркония в условиях кислой среды может протекать процесс агрегирования частиц, который приводит к переходу порошка в твердый комковидный материал, не обладающий сыпучестью. На примере натриетермического циркония марки ПЦрН-А показано, что наиболее вероятной причиной агрегирования частиц является образование оксо-мостиковых связей между атомами циркония, находящимися на поверхности частиц металла.

Комковидная масса циркония может быть необратимо переведена в устойчивое порошкообразное состояние путем обработки раствором щелочи. Механизм щелочной обработки заключается в необратимом разрыве оксо-мостиковых связей в материале и образовании на поверхности частиц циркония гидроксильных групп, что сопровождается разрушением агрегатов и их распадом на индивидуальные частицы.

Эффект дезагрегации частиц достигается при обработке комковидной массы циркония раствором NaOH любой концентрации в диапазоне от 0,01 до 1,0 М, при этом для минимизации загрязнения материала посторонними примесями целесообразно использовать более разбавленные растворы. Предложенный способ дезагрегации позволяет перевести комковидный материал в устойчивое порошкообразное состояние, характерное для кондиционного порошка марки ПЦрН-А, при этом получающийся порошок удовлетворяет основным требованиям, предъявляемым к безопасной работе с данным материалом.

Список источников

1. Энергетические конденсированные системы / под ред. Б. П. Жукова, Янус-К. М., 2000, С. 582–583.
2. Шидловский А. А. Основы пиротехники. М.: Metallurgia, 1973. С. 32, 35, 83, 190, 212.
3. Герман Р. Порошковая металлургия от А до Я. Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект», 2009. С. 147–148.
4. Мельников В. Э. Современная пиротехника. М., 2014. С. 65.
5. Валеев С. М.-А., Гусев П. Т., Левченкова О. Н., Лещинская А. Г., Орлов В. М., Федорова Л. А., Ярошенко В. В. // Труды Кольского научного центра РАН. Химия и материаловедение, Вып. 2, Ч. 1, ФГБУН ФИЦ «Кольский научный центр РАН». Апатиты, 2018. С. 242–247.
6. Барышников Н. В., Гегер В. Э., Денисова Н. Д., Казайн А. А., Кожемякин В. А., Нехамкин Л. Г., Родякин В. В., Цылов Ю. А. Металлургия циркония и гафния. М.: Metallurgia, 1979. С. 15, 158.
7. Блюменталь У. Б. Химия циркония. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. С. 33–35, 83, 190–191.
8. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов. В 2 т. М.: Лаборатория знаний, БИНОМ, 2012. Т. 2. С. 293–312.
9. Rao N., Holerca M. N., Klein M. L., Pophristic V. // Journal of Physical Chemistry. 2007. 111. 45. 11395–11399.
10. Sasaki T., Kobayashi T., Takagi I., Moriyama H. // Journal of Nuclear Science and Technology. 2008. 45, 8. 735–739.
11. Hagfeldt C., Kessler V., Persson I. // Dalton Transactions. 2004. 14. 2142–215.
12. Hennig C., Weiss S., Kraus W., Kretzschmar J., Scheinost A. // Inorganic Chemistr. 2017. 56, 2473–2480.
13. Андриянов Е. И. Методы определения структурно-механических характеристик порошкообразных материалов. М.: Химия, 1982. 256 с.
14. Пат. 2634111 РФ, МПК В 22 F 9/16, 1/00; С 22 В 34/14 (2006.01). Способ дезагрегирования порошка натриетермического циркония / Бережко П. Г., Кузнецов А. А., Мокрушин В. В. и др.; Российская Федерация, от имени которой выступает Государственная корпорация по атомной энергии «Росатом» (Госкорпорация «Росатом»); Федеральное государственное унитарное предприятие «Российский федеральный ядерный центр — Всероссийский научно-исследовательский институт экспериментальной физики» (ФГУП «РФЯЦ-ВНИИЭФ»). № 2016140774; заявл. 17.10.2016; опубл. 23.10.2017, Бюл. № 30.

References

1. *Energeticheskie kondensirovannye sistemy* [Energy condensed systems]. Moscow, Yanus-K, 2000, pp. 582–583. (In Russ.).
2. Shidlovskiy A. A. *Osnovy pirotekhniki* [Basics of pyrotechnics]. Moscow, Metallurgy, 1973, pp. 32, 35, 83, 190, 212.
3. German R. *Poroshkovaya metallurgiya ot A do Ya* [Powder metallurgy from A to Ya]. Dolgoprudny, publishing house “Intellect”, 2009, pp. 147–148. (In Russ.).
4. Melnikov V. E. *Sovremennaya pirotekhnika* [Current pyrotechnics]. Moscow, 2014, p. 65. (In Russ.).
5. Valeev S. M.-A., Gusev P. T., Levchenkova O. N., Leschinskaya A. G., Orlov V. M., Fedorova L. A., Yaroshenko B. B. *Proceeding of RAS Kola scientific center. Chemistry and material science*, Issue 2, pp. 1, FRC RAS Kola Science Center, Apatity, 2018, pp. 242–247.
6. Baryshnikov N. V., Geger V. E., Denisova N. D., Kazain A. A., Kozhemyakin V. A., Nekhamkin L. G., Rodyakin V. V., Tsylov Yu. A. *Metallurgiya cirkoniya i gafniya* [Metallurgy of zirconium and hafnium]. Moscow, Metallurgy, 1979, pp. 15, 158. (In Russ.).
7. Blyumental Y. B. *Himiya cirkoniya* [Chemistry of zirconium]. Moscow, Foreign literature publishing house, 1963, pp. 33–35, 83, 190–191. (In Russ.).
8. Grinvud N., Emsho A. *Himiya elementov* [Element Chemistry]. Moscow, Laboratoriya Znaniy, BINOM, 2012, vol. 2, pp. 293–312. (In Russ.).
9. Rao N., Holerca M. N., Klein M. L., Pophristic V. Computational Study of the Zr⁴⁺ Tetranuclear Polymer, [Zr₄(OH)₈(H₂O)₁₆]⁸⁺. *Journal of Physical Chemistry*, 2007, vol. 111, no. 45, pp. 11395–11399.
10. Sasaki T., Kobayashi T., Takagi I., Moriyama H. Hydrolysis Constant and Coordination Geometry of Zirconium(IV). *Journal of Nuclear Science and Technology*, 2008, vol. 45, no. 8, pp. 735–739.
11. Hagfeldt C., Kessler V., Persson I. Structure of the hydrated, hydrolysed and solvated zirconium(IV) and hafnium(IV) ions in water and aprotic oxygen donor solvents. A crystallographic, EXAFS spectroscopic and large angle X-ray scattering study. *Dalton Transactions*, 2004, vol. 14, pp. 2142–2151.
12. Hennig C., Weiss S., Kraus W., Kretzschmar J., Scheinost A. Solution Species and Crystal Structure of Zr(IV) Acetate. *Inorganic Chemistry*, 2017, vol. 56, no. 5, pp. 2473–2480.
13. Andriyanov E. I. Metody opredeleniya strukturno-mekhanicheskikh harakteristik poroshkoobraznykh materialov [Method for determination of structure-mechanical properties of powder materials]. Moscow, Chemistry, 1982, 256 p. (In Russ.).

14. Pat. 2634111 RF, MPK B 22 F 9/16, 1/00; C 22 B 34/14 (2006.01). *Sposob dezagregirovaniya poroshka natrietermicheskogo cirkoniya* [Method of disaggregation of sodium-thermal zirconium powder]. Berezhko P. G., Kuznecov A. A., Mokrushin V. V. et al.; Rossijskaya Federaciya, ot imeni kotoroj vystupaet Gosudarstvennaya korporaciya po atomnoj energii "Rosatom" (Goskorporaciya "Rosatom"); Federal'noe gosudarstvennoe unitarnoe predpriyatie "Rossijskij federal'nyj yadernyj centr — Vserossijskij nauchno-issledovatel'skij institut eksperimental'noj fiziki" (FGUP "RFYAC-VNIIEF"). No. 2016140774; zayavl. 17.10.2016; opubl. 23.10.2017, Byul. No. 30 [The Russian Federation; State Atomic Energy Corporation Rosatom (Rosatom State Corporation); Federal State Unitary Enterprise Russian Federal Nuclear Center — All-Russian Research Institute of Experimental Physics (RFNC-VNIIEF), No. 2016140774; application 17.10.2016; publ. 23.10.2017, Bul. No. 30].

Информация об авторах

О. Ю. Забродина — инженер-исследователь II категории;
М. В. Царев — кандидат физико-математических наук, начальник научно-исследовательского отдела;
В. В. Мокрушин — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
И. А. Царева — ведущий инженер-исследователь;
А. Е. Канунов — кандидат химических наук, старший научный сотрудник;
И. Ф. Кашафдинов — старший научный сотрудник;
К. В. Коршунов — начальник научно-исследовательской группы;
А. Э. Ивашов — инженер-исследователь;
С. А. Пичугина — ведущий инженер-исследователь.

Information about the authors

O. Yu. Zabrodina — second category research engineer;
M. V. Tsarev — PhD (Physics and Mathematics), head of research department;
V. V. Mokrushin — PhD (Physics and Mathematics);
I. A. Tsareva — leading research engineer;
A. E. Kanunov — PhD (Chemistry), senior scientist;
I. F. Kashafdinov — senior scientist;
K. V. Korshunov — research group leader;
A. E. Ivashov — research engineer;
S. A. Pichugina — leading research engineer.

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