

УДК 669.296

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАЛЬЦИЕТЕРМИЧЕСКОГО ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ В КАЧЕСТВЕ КОМПОНЕНТА ПИРОТЕХНИЧЕСКИХ СОСТАВОВ

В. М. Орлов¹, М. В. Крыжанов¹, А. Г. Лещинская², В. В. Ярошенко²,
К. В. Коршунов²

¹Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И. В. Тананаева,
Кольский научный центр РАН, 184209 Апатиты, v.orlov@ksc.ru

²РФЯЦ, ВНИИ экспериментальной физики, 607188 Саров, korshunov@vniief.ru

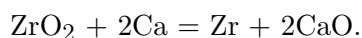
Низкотемпературным (1023 К) восстановлением в вакууме смеси диоксида циркония с кальцием получен порошок с содержанием активного циркония 98.4 % (мас.). Исследованы физико-химические свойства, обуславливающие тепловые и воспламенительные характеристики порошка и пиротехнических составов на его основе.

Ключевые слова: цирконий кальциетермический, порошок, пиротехнический состав.

DOI 10.15372/FGV20220313

ВВЕДЕНИЕ

Порошки циркония, полученные металлотермическим восстановлением, нашли широкое применение в качестве компонента различных пиротехнических устройств [1]. Одним из методов получения порошка для этих целей является восстановление диоксида циркония металлическим кальцием по реакции



Реакция сопровождается значительным выделением тепла ($\Delta H_{1300\text{K}}^0 = -240$ кДж), но его недостаточно для самопроизвольного протекания процесса [2]. Поэтому необходим предварительный нагрев шихты. Процесс восстановления обычно происходит следующим образом. Брикетированную смесь ZrO_2 и стружку кальция загружают в герметичный реактор. Реактор заполняют аргоном и нагревают до температуры $1270 \div 1370$ К. В работе [3] диоксид циркония и стружку кальция загружали в контейнер послойно и утрамбовывали. Восстановление проводили при температуре от 973 до 1423 К. При температуре 973 К восстановление было неполным, содержание циркония в порошке не превышало 82 % (мас.). Только при увеличении температуры выдержки до 1373 К и избытке кальция в шихте $40 \div 50$ % содержание циркония достигало $99.5 \div 99.8$ % (мас.).

В более поздних работах для получения порошков с большим содержанием циркония восстановление осуществляли при температуре $1173 \div 1573$ К в среде расплавленного хлорида кальция [4]. Растворение образующегося оксида кальция в его хлориде позволило увеличить степень восстановления и уменьшить содержание кислорода в цирконии до $0.056 \div 0.65$ % (мас.). Представляет интерес и исследованная в работе [5] возможность получения нанопорошка циркония восстановлением его диоксида магнием при температуре 1023 К. После выщелачивания оксида магния был получен порошок со средним размером частиц 63.5 ± 6 нм. По данным энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии порошок представляет собой металлический цирконий с содержанием кислорода 12.2 % (ат.). Следовательно, содержание активного циркония в таком порошке всего около 90 % (мас.).

Возможность получения порошка циркония с низким содержанием кислорода путем восстановления диоксида при температуре ниже температуры плавления кальция показана в работах [6–8]. Использование гранул кальция, на поверхности которых была сформирована пленка CaCl_2 , позволило уже после 3 ч восстановления при температуре $973 \div 1023$ К получить порошки циркония с содержанием кислорода $0.36 \div 0.78$ % (мас.). Представляют интерес некоторые физико-химические свойства порошка циркония, обуславливающие тепловые и

воспламенительные характеристики как самого порошка, так и пиротехнических составов на его основе, а также влияющие на степень опасности работ с данными материалами.

ПОЛУЧЕНИЕ ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ

Исходными материалами для получения порошка циркония служили диоксид циркония по ТУ 95 2782-2001 и кальций в виде гранул с размером частиц $0.04 \div 2.0$ мм по ТУ 083.5.290-92. Оба исходных материала — производства АО «Чепецкий механический завод». Гранулы кальция смачивали насыщенным раствором CaCl_2 в этиловом спирте (из расчета 18 г CaCl_2 на 100 г кальция), затем сушили на воздухе при температуре 333 К. Диоксид циркония массой 100 г и гранулы кальция массой 85 г (избыток относительно стехиометрического состава 25 %) перемешивали в смесителе С 2.0 «Турбула» производства ООО «ВИБРОТЕХНИК» с частотой вращения 60 об/мин в течение 20 мин. Шихту загружали в контейнер и слегка утрамбовывали. Контейнер помещали в реторту-реактор (рис. 1). Реактор герметизировали, вакуумировали форвакуумным насосом 2НВР-5ДМ, нагревали в печи электросопротивления СШОЛ-1.1.16 мощностью 2.5 кВт до температуры 1023 К и выдерживали в этих условиях 3 ч. После завершения выдержки и охлаждения до комнатной тем-

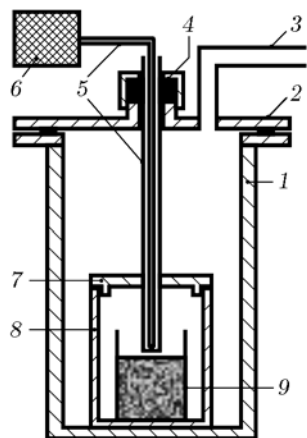


Рис. 1. Принципиальная схема реактора для восстановления:

1 — реторта-реактор, 2 — крышка реторты, 3 — патрубок для вакуумирования и заполнения аргоном, 4 — вакуумное уплотнение, 5 — термopара с чехлом, 6 — регулятор температуры «Термодат-13К5», 7 — крышка реакционного стакана, 8 — реакционный стакан, 9 — контейнер с шихтой

пературы реактор дозированно заполняли воздухом до атмосферного давления для пассивации образовавшегося порошка циркония. Продукты восстановления извлекали и дважды обрабатывали 10%-м раствором соляной кислоты для удаления избытка восстановителя и образовавшегося оксида кальция. Полученный порошок промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции раствора и сушили при температуре $323 \div 333$ К. Гранулометрический состав порошка по данным фотоседиментационного анализа представлен на рис. 2 (Q — массовая доля фракции частиц). По данным рентгенофазового анализа (рис. 3) в порошке помимо циркония (ICDD PDF-2 № 89-4902) наблюдается незначительное количество его гид-

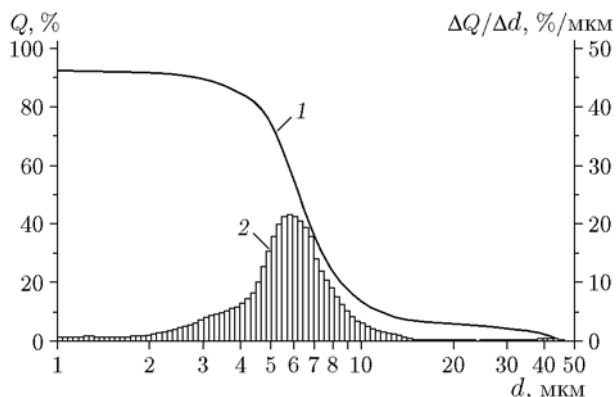


Рис. 2. Распределение частиц порошка циркония по диаметру:

1 — интегральное распределение, 2 — дифференциальное распределение

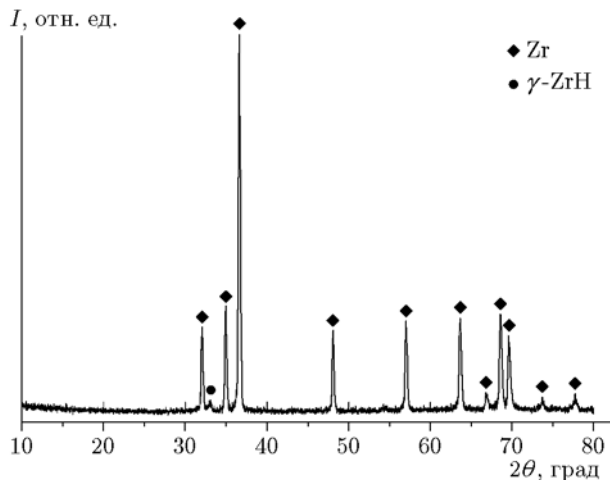


Рис. 3. Рентгенограмма порошка циркония

рида (ICDD PDF-2 № 34-690), хотя содержание водорода не превышало 0.1 % (мас.).

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОРОШКА ЦИРКОНИЯ

Исследование физико-химических свойств порошка циркония проводили после его просушивания в течение 17 ч при температуре $338 \div 343$ К до постоянной массы. Просушенный порошок просеивали через сетку с размером ячейки в свету 0.1 мм.

Массовую долю общего* и активного циркония определяли гравиметрическим методом, основанным на изменении массы порошка в результате окисления циркония до оксида циркония при температуре $1073 \div 1123$ К. Массовые доли общего и активного циркония составили соответственно 99.6 и 98.4 %.

Температуру воспламенения порошка определяли на установке «Феникс», разработанной в РФЯЦ-ВНИИЭФ для автоматизированного определения температуры воспламенения порошка натриетермического циркония. Метод определения температуры воспламенения, реализованный в установке «Феникс», основан на способности порошка циркония воспламеняться на воздухе при нагревании в отсутствие поджигающего фактора и на измерении температуры в момент воспламенения. Пробы порошка циркония, помещенные в стаканчики, размещали в печи, предварительно нагретой до температуры, превышающей температуру воспламенения порошка циркония; момент воспламенения фиксировали с помощью фотоэлектрического преобразователя; температура, измеренная в момент воспламенения, принималась в качестве температуры воспламенения порошка циркония единичного определения [9]. Установка «Феникс» позволяет одновременно проводить четыре параллельных определения температуры воспламенения T_B , при этом в рабочем окне программного обеспечения установки отображается термограмма показаний четырех термопреобразователей (рис. 4). Температурой воспламенения считалось среднее значение четырех таких определений.

*Массовая доля общего циркония — это сумма массовых долей активного, несвязанного циркония и циркония в составе его оксида.

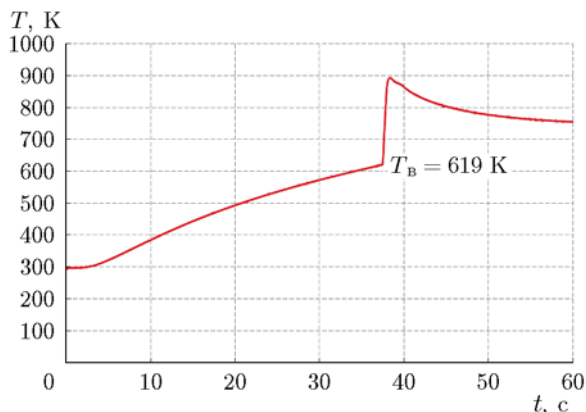


Рис. 4. Типичный вид термограммы при определении температуры воспламенения порошка циркония

Для порошка циркония оно составило $T_B = 619 \pm 5$ К.

Определение фракционного состава порошка циркония проводили методом весовой седиментации в соответствии с ГОСТ 22662 [10] на автоматизированной системе седиментационного анализа, применяемой для контроля порошка натриетермического циркония. Массовая доля фракций частиц диаметром $d < 10$ мкм, $d = 10 \div 20$ мкм и $d = 20 \div 50$ мкм составила соответственно $Q = 87.8, 10.7$ и 1.5 %. Площадь удельной поверхности порошка циркония определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе TriStar 3000, ее значение составило $0.38 \text{ м}^2/\text{г}$.

Помимо представленных выше исследований, была проведена оценка чувствительности порошка циркония к воздействию электрической искрой и трением. Метод определения чувствительности порошковых материалов к электрической искре основан на измерении энергии электрического заряда конденсатора, от искры разряда которого воспламеняется исследуемый материал, находящийся в виде прессованных таблеток определенных габаритов. Испытания порошка циркония к воздействию электрической искрой показали его очень высокую чувствительность: при минимальной энергии воспламенения $E = 1.3 \cdot 10^{-5}$ Дж, обусловленной технической возможностью применяемой аппаратуры, происходит полноценное срабатывание проб порошка.

Сущность метода оценки чувствительности порошка циркония к трению заключается в определении максимального давления прижа-

тия навески материала, не приводящего к его воспламенению при различных значениях скорости и пути в приборах с прямолинейным и вращательным движением трущихся поверхностей [11]. В зависимости от получаемых значений давления определяют класс и степень опасности ручных работ при воздействии трения на исследуемый материал. По результатам испытаний в соответствии с классификацией материалов по [11] степень относительной опасности ручных работ с порошком циркония высокая — класс относительной опасности седьмой, наблюдаемые эффекты при воздействии трением — вспышка и искры.

Порошок циркония был испытан также в качестве компонента двух типов пиротехнических составов (ПТС). Как известно, ПТС представляют собой механические смеси твердых, тонко измельченных компонентов, горение которых — это окислительно-восстановительная реакция [12]. В качестве горючего компонента исследуемых ПТС использовали порошок циркония, в качестве окислителя — вольфрамовый ангидрид (ПТС ЦВ) и сурик свинцовый (ПТС ЦС; в качестве флегматизатора вводили также дисульфид молибдена). Исследуемые ПТС, изготовленные путем перемешивания исходных материалов в смесителе типа «пьяная бочка», характеризовались очень высокой чувствительностью к электрической искре; степень опасности ручных работ при воздействии трения на ПТС [11] очень высокая.

С целью прогнозирования некоторых целевых характеристик воспламенительных ПТС были определены удельная калорийность и температура горения исследуемых ПТС, а для ПТС ЦВ — температура воспламенения. Удельную калорийность измеряли с помощью калориметра ИКА-С2000. Образцы ПТС с находящейся в объеме нихромовой спиралью для поджига запрессовывали в стальные чашечки, которые затем помещали в калориметрическую бомбу. Удельная калорийность ПТС ЦВ составила 2 100 Дж/г, ПТС ЦС — 1 400 Дж/г. Расчетным путем была определена температура горения — 3 256 К для ПТС ЦВ и 2 717 К для ПТС ЦС. Температуру воспламенения ПТС ЦВ определяли с использованием малоинерционной термопары методом, основанным на способности порошка ПТС воспламеняться от мостика накаливания при пропускании через него линейно нарастающего электрического тока. Момент воспламенения ПТС фиксировали фото-

диодом. Значение температуры воспламенения ПТС ЦВ — $1\,033 \pm 11$ К.

Экспериментальные работы по оценке условий и времени работы лабораторных сборок, в которые помещались прессованные таблетки ПТС ЦВ и ЦС, показали высокую эффективность исследуемых ПТС в части передачи тепла зажигаемому предмету, в данном случае — другому ПТС.

ВЫВОДЫ

Порошок кальциетермического циркония, изготовленный в соответствии с представленной технологией, может применяться в качестве горючего компонента воспламенительных пиротехнических составов. Исследование физико-химических свойств пиротехнических составов на основе порошка кальциетермического циркония показало, что они отвечают общим требованиям, предъявляемым к воспламенительным пиротехническим составам: хорошая прессуемость, способность легко воспламеняться от сравнительно небольшого теплового импульса, относительно высокая температура горения и калорийность, равномерное горение с определенной скоростью.

Авторы выражают благодарность сотрудникам РФЯЦ-ВНИИЭФ С. В. Копейну и Г. А. Власову — за помощь в изготовлении ПТС и проведении экспериментов, И. В. Дудорову, П. Л. Киселеву, С. А. Пичугиной, Д. А. Блинову и Ю. В. Цапаевой — за выполнение анализов порошка циркония и ПТС.

ЛИТЕРАТУРА

1. Миллер Г. Л. Цирконий / пер. с англ., под ред. С. Г. Глазунова и А. А. Киселева. — М.: Изд-во иностр. лит., 1955.
2. Зеликман А. Н. Металлургия тугоплавких редких металлов. — М.: Metallurgia, 1986.
3. Вакс А. Ш., Пепеляева Е. А., Ведяшкина Л. А. Получение металлического циркония // Сб. науч. тр. Гиредмет (1931–1956 гг.). Т. 1: Технология. — М.: Metallurgizdat, 1959. — С. 515–533.
4. Abdelkader A. M., El-Kashi E. Calciothermic reduction of zirconium oxide in molten CaCl_2 // ISIJ Int. — 2007. — V. 47, N 1. — P. 25–31.
5. Eshed M., Pol S., Gedanken A., Balasubramanian M. Zirconium nanoparticles prepared by the reduction of zirconium oxide using the RAPET method // Beilstein J. Nanotechnol. — 2011. — V. 2. — P. 198–203. — DOI: 10.3762/bjnano.2.23.

6. Пат. 2725652 РФ, МПК В22F 9/16, С22В 34/14. Способ получения порошка циркония / В. М. Орлов, М. В. Крыжанов. — № 2019118527; заявл. 14.06.19; опубл. 03.07.20, Бюл. № 19.
7. Пат. 2737103 РФ, МПК В22F 9/16, С22В 34/14. Способ получения порошка циркония / В. М. Орлов, М. В. Крыжанов. — № 2020124698; заявл. 15.07.20; опубл. 24.11.20, Бюл. № 33.
8. Орлов В. М., Крыжанов М. В. Восстановление оксидных соединений циркония кальцием // Неорган. материалы. — 2020. — Т. 56, № 7. — С. 774–779. — DOI: 10.31857/S0002337X2007012X.
9. Пат. № 2692399 РФ, МПК G01N25/50, G01N25/00. Способ определения температуры самовоспламенения порошка металла / И. В. Дудоров, К. В. Коршунов, А. А. Бородовский, А. Г. Лещинская, В. В. Ярошенко. — № 2018130202, заявл. 20.08.2018, опубл. 24.06.2019, Бюл. № 18.
10. ГОСТ 22662-77. Порошки металлические. Методы седиментационного анализа.
11. Составы пиротехнические. Метод определения опасных условий при воздействии трением. ОСТ 3-6609-90.
12. Шидловский А. А. Основы пиротехники. — М.: Машиностроение, 1973.

Поступила в редакцию 12.07.2021.

После доработки 03.09.2021.

Принята к публикации 12.01.2022.
