ПРОИЗВОДСТВО ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ГАЗОТЕРМИЧЕСКОГО НАПЫЛЕНИЯ И ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ РАЗЛИЧНОГО НАЗНАЧЕНИЯ

Т-СФЕРА

РЕЗЮМЕ КОМПАНИИ

Т-СФЕРА

Цель компании:	Создание конкурентного на мировом рынке производства порошков диоксида циркония для газотермического напыления
Продукция компании:	Порошки стабилизированного диоксида циркония для формирования термобарьерных покрытий методом газотермического напыления
Потребители создаваемой продукции:	Производители ракетных, реактивных, газотурбинных двигателей и установок; ремонтные организации, поставщики оборудования для газотермического напыления
Инновационное решение:	Новая технология получения продукции, значительно упрощающая процесс производства, повышающая выход целевой фракции и снижающая себестоимость продукции
Стадия разработки:	Разработана промышленная технология, проведены испытания у ключевых потребителей, выполнены поставки более 20 000 **кг** продукции
Новые продукты:	Порошки оксида циркония различного размера, мелкодисперсные порошки диоксида циркония (диаметр менее 1 мкм), порошки гидроксида алюминия, γ- и α- оксида алюминия различной формы и размера.

ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ ПРОЕКТА

Т-СФЕРА



Лабораторная установка
производительность 1 кг/сутки
2020 год



Опытная установка
производительность 5 кг/сутки
2022 год

Производственная площадка г. Екатеринбург



Производственная линия
производительность 100 кг/сутки
2026 год

Текущая стадия развития:

- Создано промышленное мелкосерийное производство порошков на основе диоксида циркония с производительностью до 3000 **кг/месяц** на собственной производственной площадке
- Получены положительные заключения по результатам испытания образцов и начаты серийные поставки продукции на ПАО «ОДК-Сатурн», АО «ОДК-УМПО», ООО «ТЗСП», ВИАМ, ООО «ТурбоСервис Рус», АО «ВСМПО АВИСМА», АО «Силовые машины».
- За 2024, 2025 и 2026 год отгружено более 20 000 **кг** порошков оксида циркония различных марок.
- Разработка новых продуктов, включая мелкодисперсные **порошки на основе диоксида циркония и оксида алюминия для изготовления керамики**

СУЩЕСТВУЮЩИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Т-СФЕРА

Гранулирование золя циркония путем его диспергирования в гелирующую среду	Патенты: SU 1491561 от 07.07.1989 и RU 2235686 от 04.01.2003. Суть: распыление золя в водный раствор основания, размер частиц зависит от размера капель, + широкий диапазон составов, сферическая форма. – низкий выход целевых фракций, многостадийность процесса, высокие энргозатраты (ультразвуковое распыление).
Плавление диоксида циркония	Патенты: WO/2004/015158 от 19.02.2004 и аналоги. Суть: оплавление порошков неправильной формы в плазме, размер частиц зависит от размера частиц исходного порошка, США и Европа, + широкий диапазон составов, сферическая форма, возможность получать полые сферы. – низкий выход целевых фракций, многостадийность процесса, очень высокие энергозатры.
Гранулирование диоксида циркония путем распылительной сушки	Патенты: CN102765935 от 07.11.2011 и аналоги. Суть: гранулирования порошка путем распыления размолотой суспензии, Китай, + широкий диапазон составов, сферическая форма. – низкий выход целевых фракций, многостадийность процесса, высокие энергозатры, низкая плотность частиц.
Гидролиз циркония в водно-органических эмульсиях	Научные статьи: Суть: формирование обратной эмульсии водного раствора циркония органической среде, гидролиз циркония в эмульсии. + узкие фракции, сферическая форма. – малый размер частиц (обычно до 5 мкм), многостадийность процесса, высокая стоимость из-за использования органики.

УНИКАЛЬНАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ПРОИЗВОДСТВА СФЕРИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ

Т-СФЕРА



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2714452

СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ СО СФЕРОИДАЛЬНОЙ ФОРМОЙ ЧАСТИЦ

Патентообладатель: *ООО "Т-Сфера" (RU)*

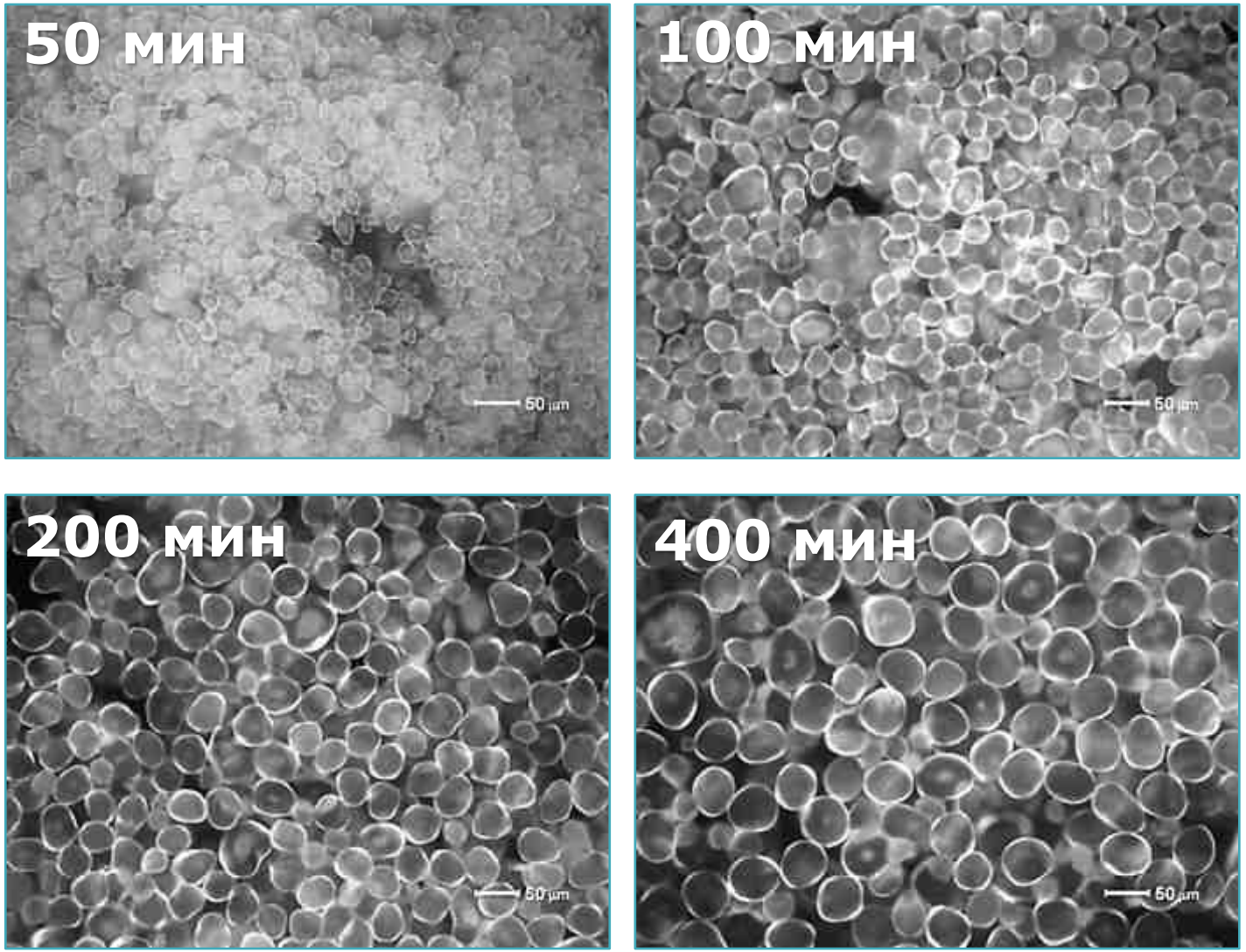
Авторы: *Машковцев Максим Алексеевич (RU), Пономарев Антон Васильевич (RU), Буйначев Сергей Владимирович (RU), Алёшин Данил Константинович (RU)*

Заявка № 2019130593
Приоритет изобретения 28 сентября 2019 г.
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 17 февраля 2020 г.
Срок действия исключительного права на изобретение истекает 28 сентября 2039 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Патент на технологию



Оригинальная технология получения сферических порошков диоксида циркония

КЛЮЧЕВЫЕ ОТЛИЧИЯ И ПРЕИМУЩЕСТВА ТЕХНОЛОГИИ

Т-СФЕРА

Ключевые отличия	Преимущества
Формирование сфероидальных частиц гидратированного оксида циркония происходит в жидкой среде	+ нет необходимости в использовании органических растворителей.
Формирование частиц сфероидальной формы происходит за счет послойного наращивания продуктов гидролиза солей циркония	+ низкая потребность в энергии; + нет необходимости использовать ультразвуковые и иные диспергаторы, оплавлять частицы с целью получения сферической формы.
Гидролиз солей циркония происходит в контролируемых условиях	+ низкий расход реагентов; + высокая стабильность свойств продукции.
Размер частиц регулируется за счет изменения химического состава реакционной среды, гидродинамических условий гидролиза солей и длительности процесса гидролиза	+ возможность регулирования размера частиц; + получение узкофракционных материалов; + отсутствие потерь.

Технология отличается **высокой производительностью** и обеспечивает **минимальную себестоимость** изготовления продукции по сравнению с альтернативными

ПОТРЕБИТЕЛИ ПРОДУКЦИИ

Назначение продукции: формирование термобарьерных покрытий методами газотермического напыления, в том числе методами плазменного напыления (PS) и высокоскоростного газопламенного напыления (HVOF).



Процесс формирования покрытий



Конструкция покрытия



Авиационный двигатель ПД-14



Газотурбинная установка ГТЭ-65

Основные потребители продукции в России:

Производители газотурбинных двигателей и установок	АО «КМПО», ООО "СТГТ", АО «РОТЕК», «ММПП Салют», АО «Силовые машины»
Производители ракетных и реактивных двигателей	АО «ОДК-Сатурн», АО «ОДК-Пермские моторы», АО «ОДК-УМПО» ПАО «ОДК-Кузнецов», АО «Композит»
Компании, занимающиеся нанесением и восстановлением керамических покрытий	ООО «КВАРЦ Групп», АО «РОТЕК», ЗАО «Плакарт», ООО «Сабарос», ООО «ТСЗП», ООО «ТурбоСервис Рус», АО «Российские газовые турбины», АО «Газэнергосервис»

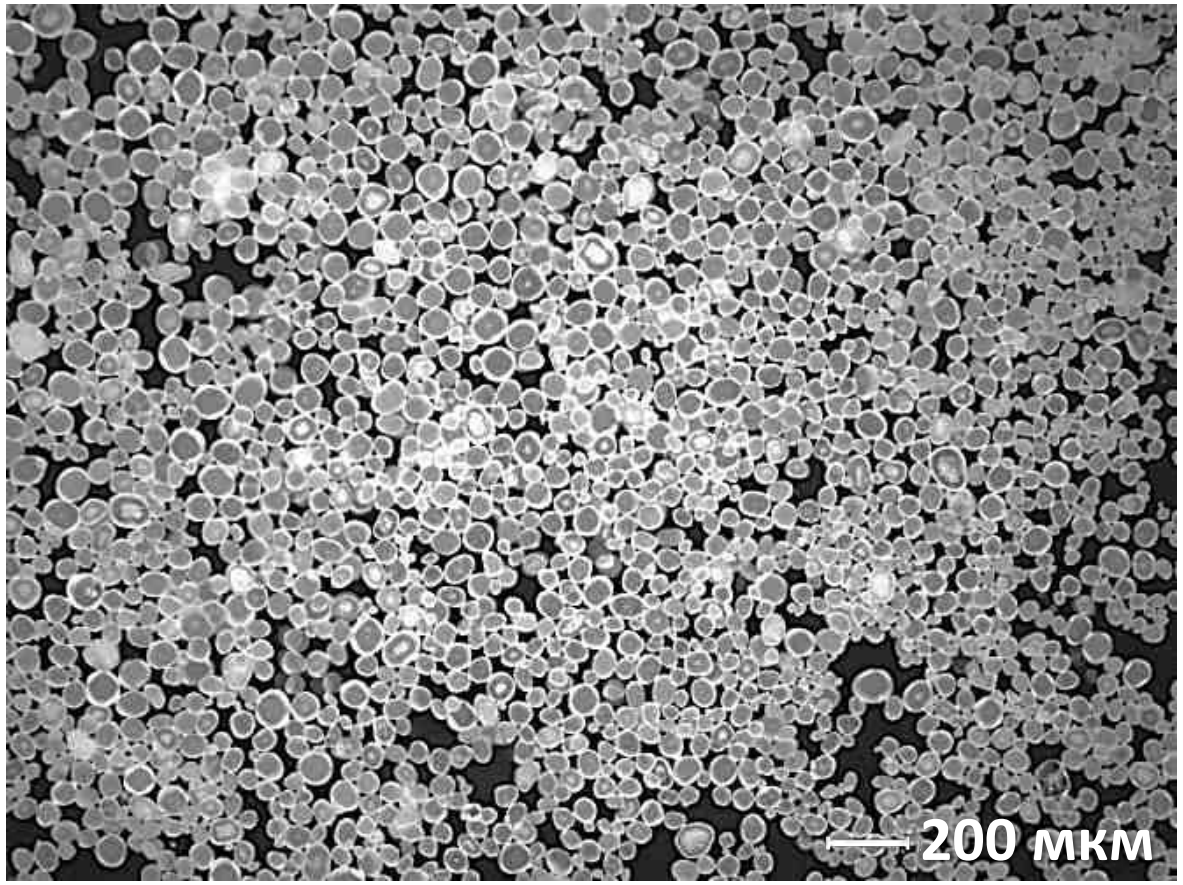
ВЫПУСКАЕМЫЕ МАРКИ ПОРОШКОВ ОКСИДА ПО ТУ 20.12.19-003-35012583-2023

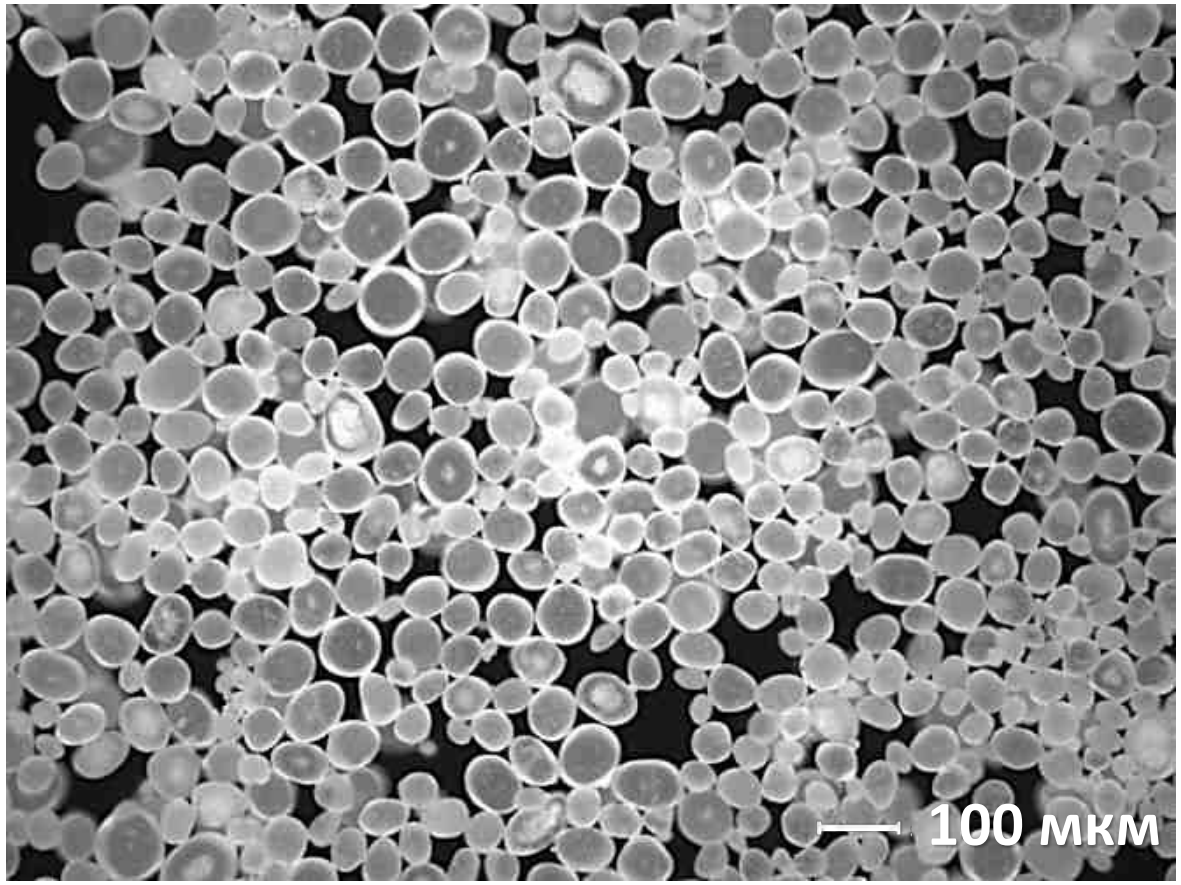
Т-СФЕРА

Наименование показателя	Марки порошков на основе оксида циркония			
	Zr7Y 20-40S	Zr7Y 20–60S	Zr7Y 20–80S	Zr**5C**a 20–80S
Описание	Порошок белого цвета, допустимы оттенки серого, желтого, коричневого цвета, без посторонних включений и комков			
Массовая доля оксида иттрия, %	7±1	7±1	7±1	-
Массовая доля оксида кальция, %	-	-	-	5±1
Массовая доля оксида алюминия, не более, %	0,05	0,05	0,05	0,05
Массовая доля оксида железа, не более, %	0,05	0,05	0,05	0,05
Массовая доля диоксида кремния, не более, %	0,05	0,05	0,05	0,05
Массовая доля диоксида титана, не более, %	0,05	0,05	0,05	0,05
Гранулометрический состав: + 80 мкм, не более, % + 63 мкм, не более, % + 45 мкм, не более, % – 20 мкм, не более, %	 – – 8 12	 – 7 – 5	 7 – – 5	 7 – – 5
Текучесть порошка, не более, с	90	60	60	60
Насыпная плотность (без утряски), г/см^3, не менее	1,8	1,8	1,8	2,7

ОПТИЧЕСКИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ МАРКИ Z7Y 20–80S ПОСЛЕ ОБЖИГА

Т-СФЕРА

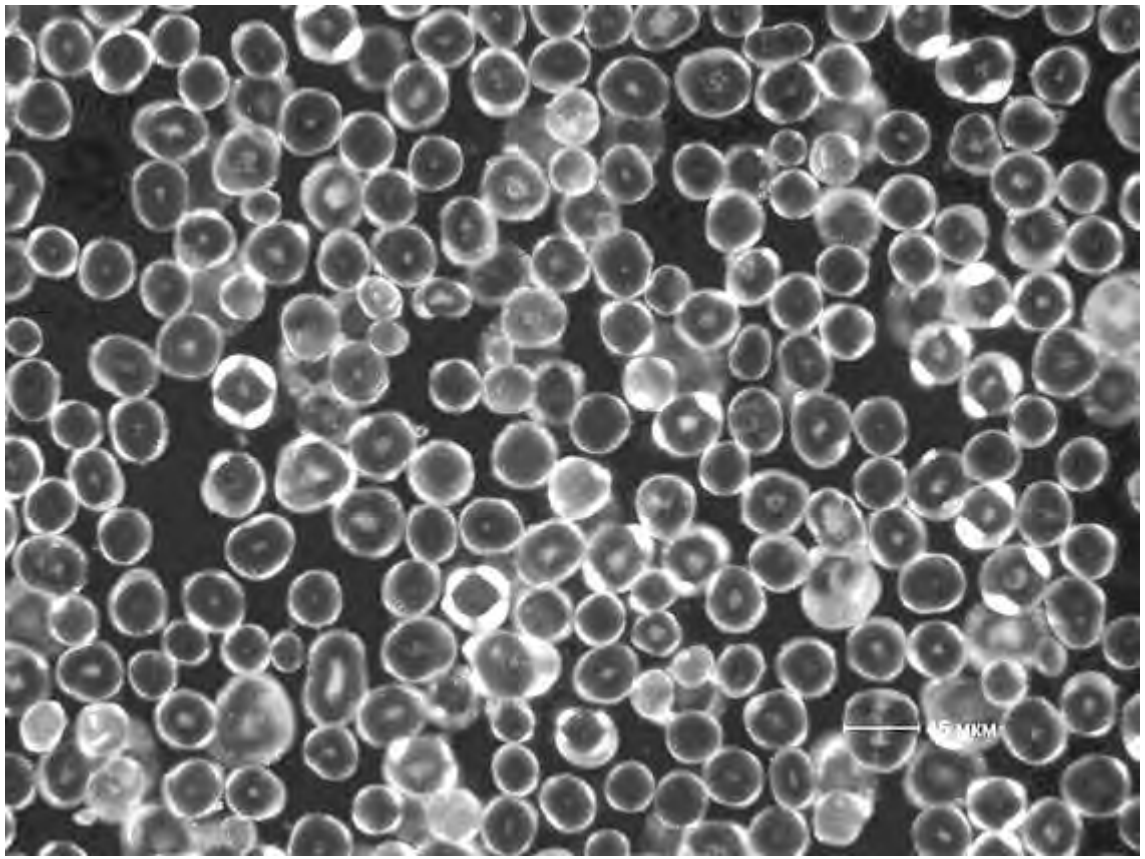


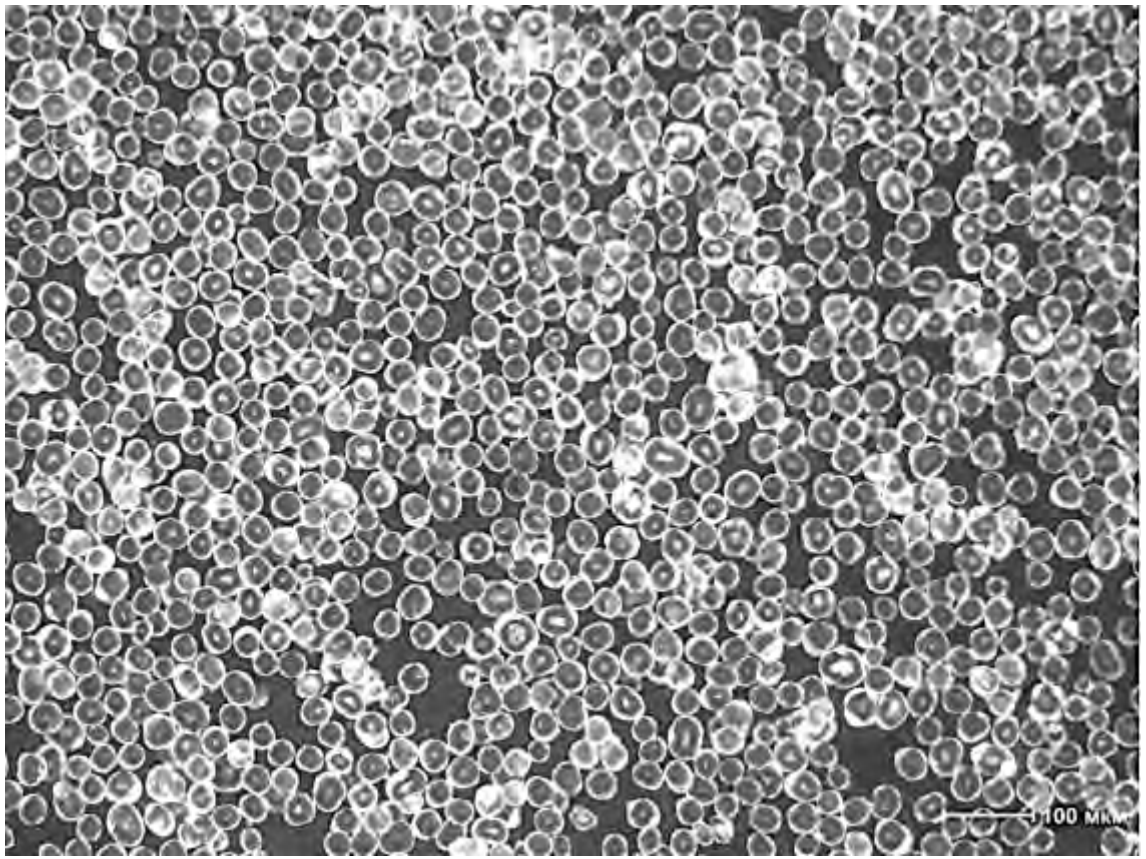


Оптические изображения частиц порошка оксида циркония марки Z7Y 20-80S после обжига

- Частицы порошка плотные, имеют форму близкую к сферической и узкое распределение по размерам
- Высокая насыпная плотность и сферическая форма частиц определяют высокую текучесть порошков – на уровне 30 с/50 г

ОПТИЧЕСКИЕ ИЗОБРАЖЕНИЯ ЧАСТИЦ ПОРОШКА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ МАРКИ Zr7Y 20–40S ПОСЛЕ ОБЖИГА

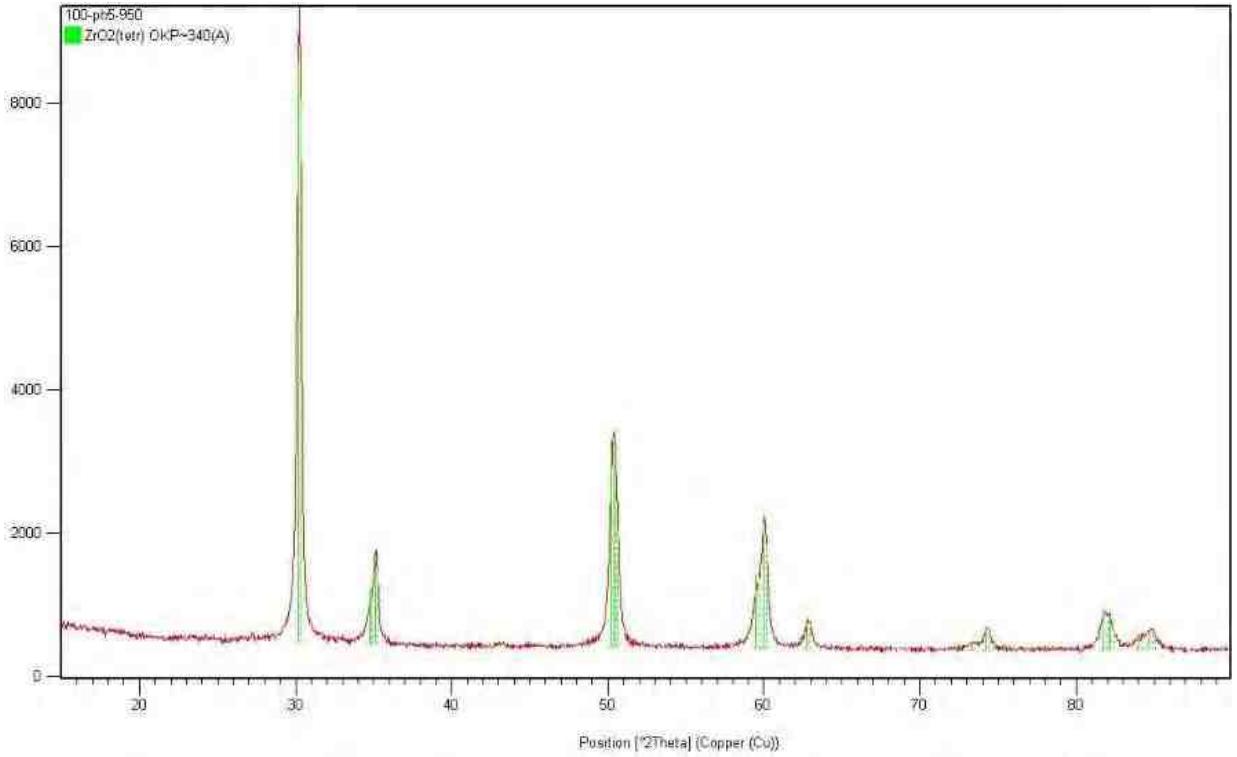




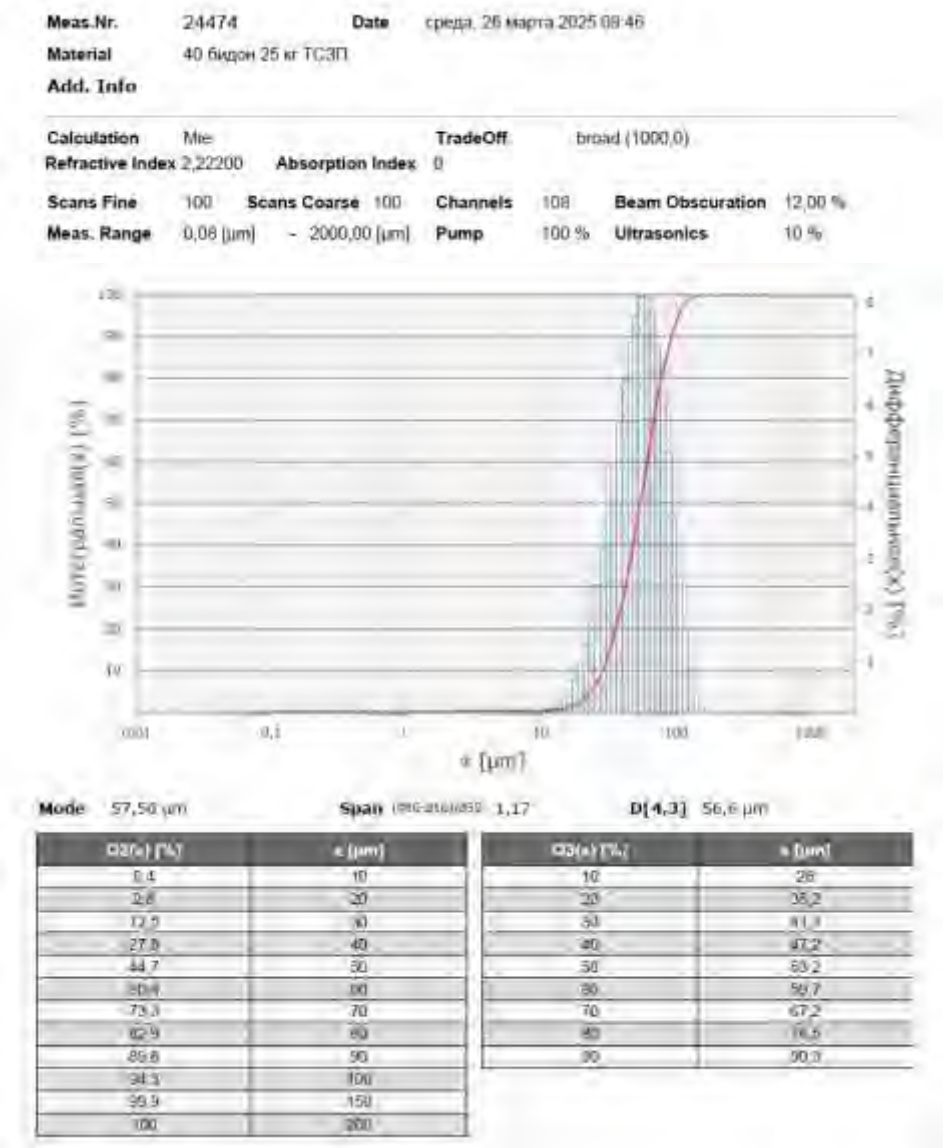
Оптические изображения частиц порошка оксида циркония марки Z7Y 20–40S после обжига

- Частицы порошка плотные, имеют форму близкую к сферической и узкое распределение по размерам
- Высокая насыпная плотность и сферическая форма частиц определяют высокую текучесть порошков – на уровне 30 с / 50 г

РЕНТГЕНОГРАММА ПОРОШКА ОКСИДА ЦИРКОНИЯ МАРКИ Z7Y 20–80S ПОСЛЕ ОБЖИГА



- После обжига в порошке формируется тетрагональная кристаллическая решетка. Моноклинной фазы не наблюдается.
- Расщепление пиков на больших углах не наблюдается, что свидетельствует о гомогенности твердых растворов.
- Размер областей когерентного рассеяния находится на уровне 35 нм.
- Образцы характеризуются узким распределением частиц по размерам.



Q3(x) [%]	x [µm]
0,4	10
2,8	20
12,5	30
27,8	40
44,7	50
60,4	60
73,3	70
82,9	80
89,8	90
94,3	100
99,9	150
100	200

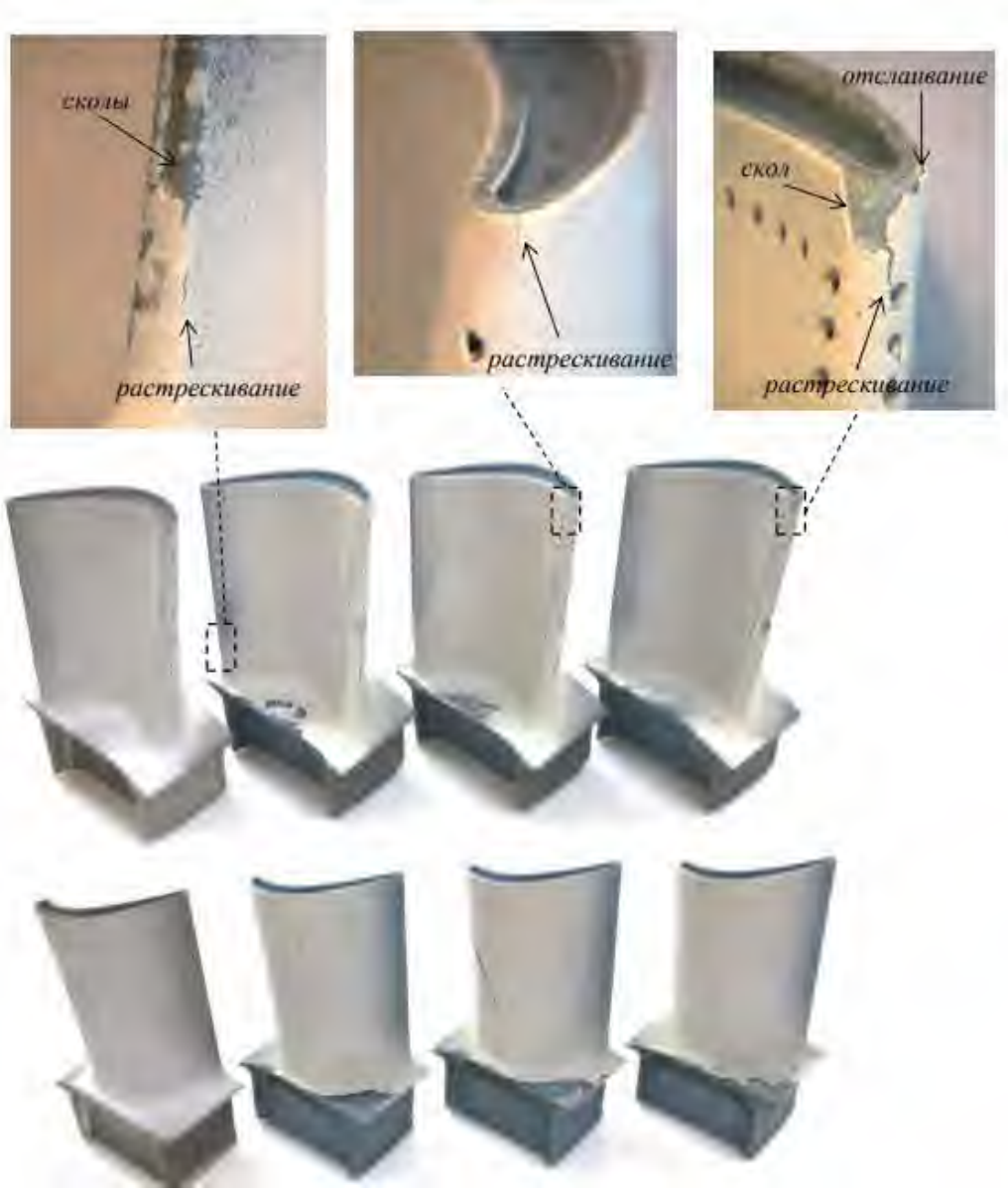
Q3(x) [%]	x [µm]
10	26
20	35,2
30	41,3
40	47,2
50	53,2
60	59,7
70	67,2
80	76,5
90	90,9

ИСПЫТАНИЯ МАТЕРИАЛОВ ДЛЯ ТБП

- Объект испытаний: лопатка газотурбинного двигателя
- Состав покрытия: металлическое покрытие MAlCrY, керамический слой
- Метод нанесения: атмосферное плазменное напыление
- Программа испытаний: термоциклирование до температуры 1100 °С с охлаждением в потоке сжатого воздуха.
- Количество циклов: 1000 циклов или разрушение керамического покрытия размером 30% от площади поверхности покрытия

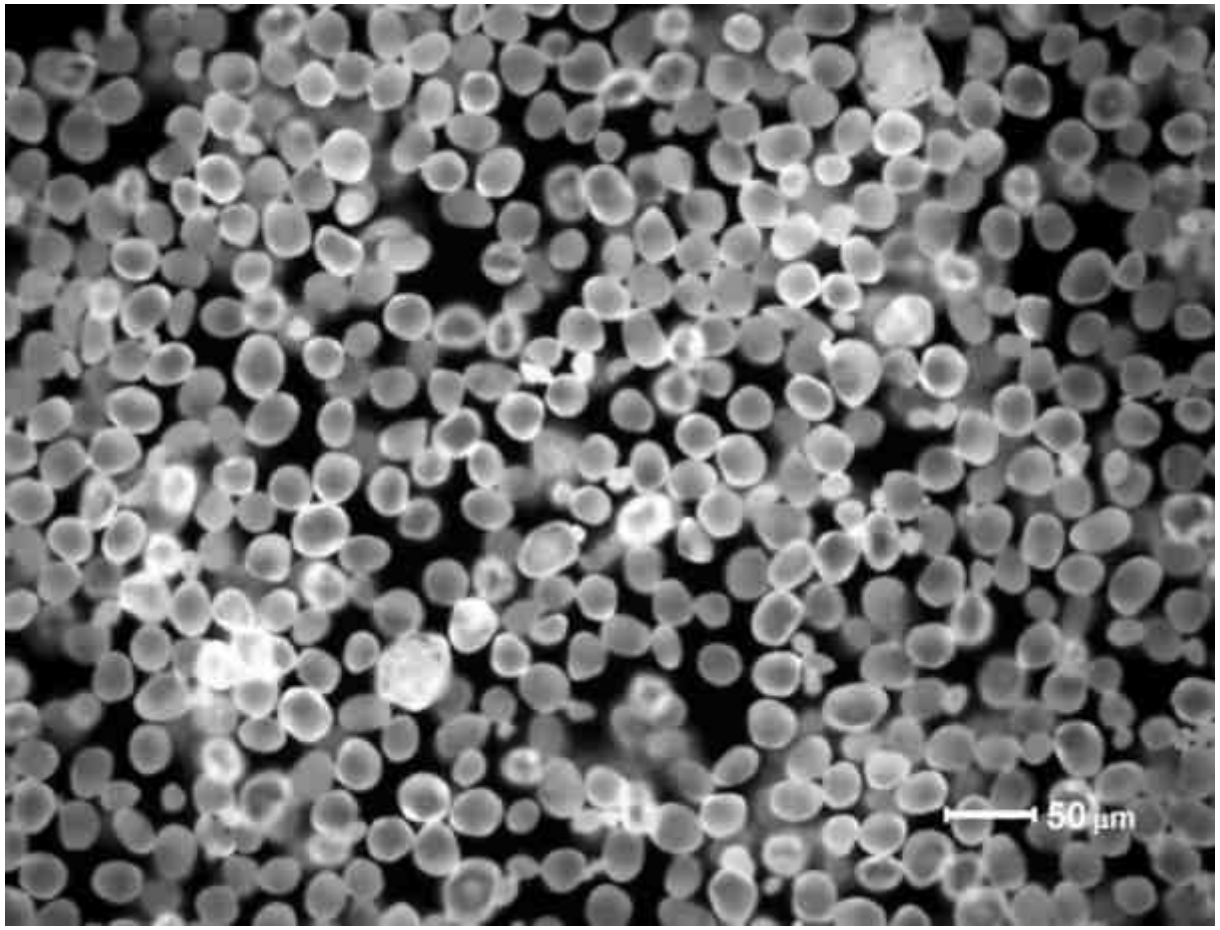
Материал (Производитель)	Форма частиц	Циклов до появления дефекта	Всего циклов
Z7Y 20-80S (**ООО «Т-Сфера»**)	**Сфера**	835	1000
Z7Y 10-80A (ООО «Т:СП»)	агломераты	759	1000
HZM-8Y (ООО «Кит-Строй СПб»)	Сфера	677	1000
$ZrO_2 8Y_2O_3$ (ООО «Кэнай Технология и Торговля»)	Сфера	554	1000

Результаты термоциклических испытаний



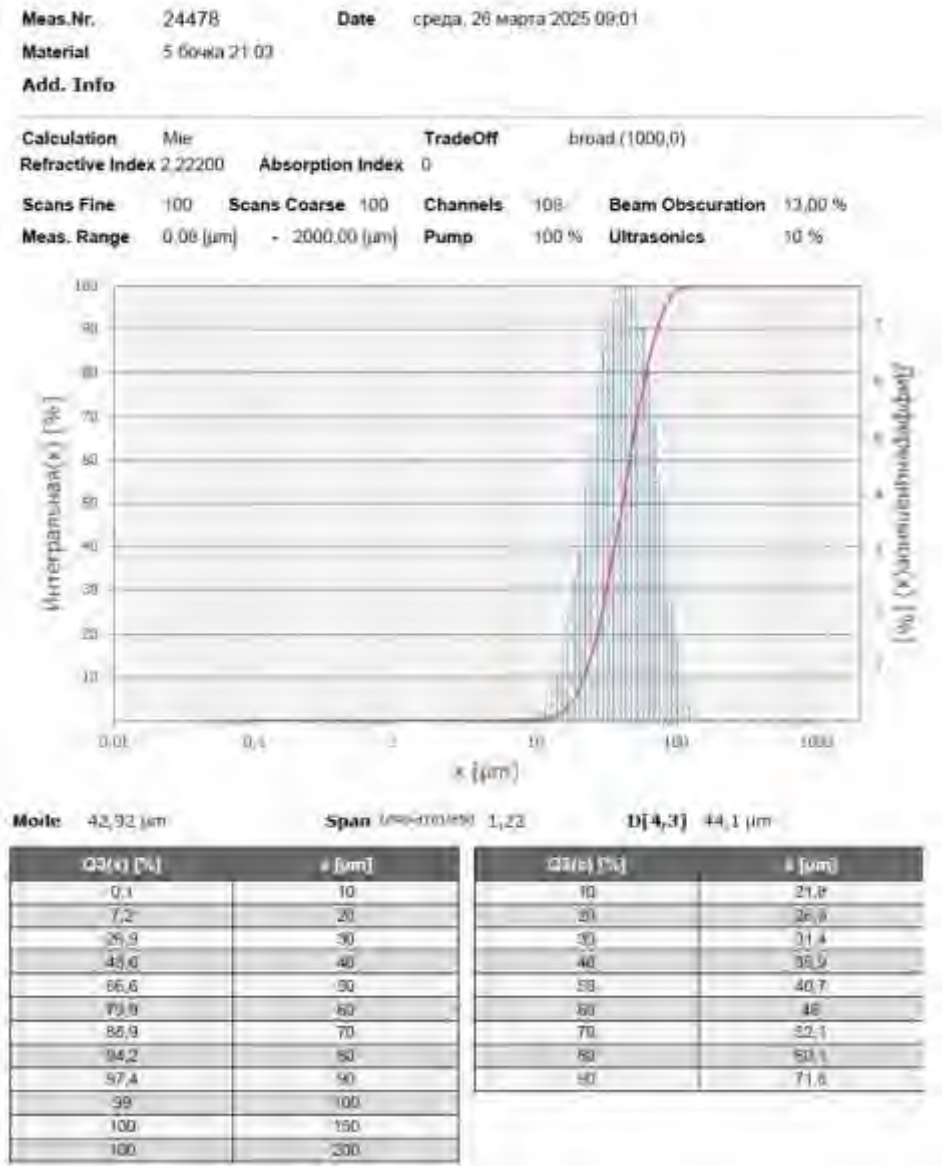
Характер разрушения керамического покрытия

ПЕРСПЕКТИВНЫЕ СОСТАВЫ ПОРОШКОВ ДЛЯ ТБП

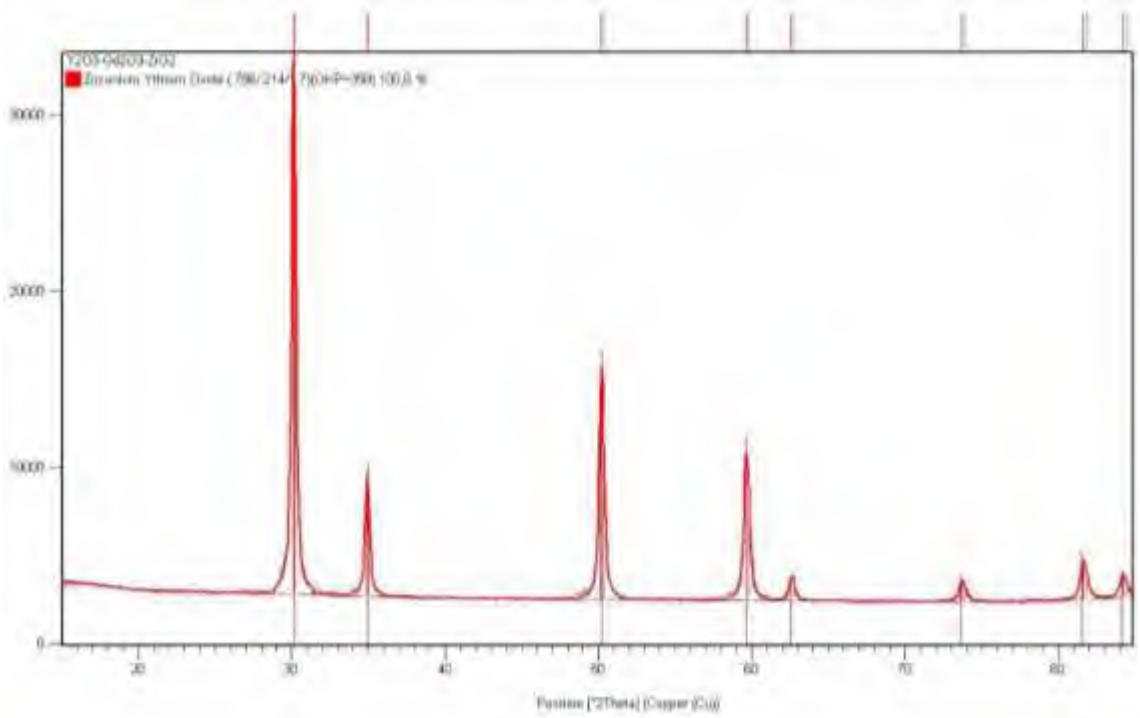


Результаты термоциклических испытаний

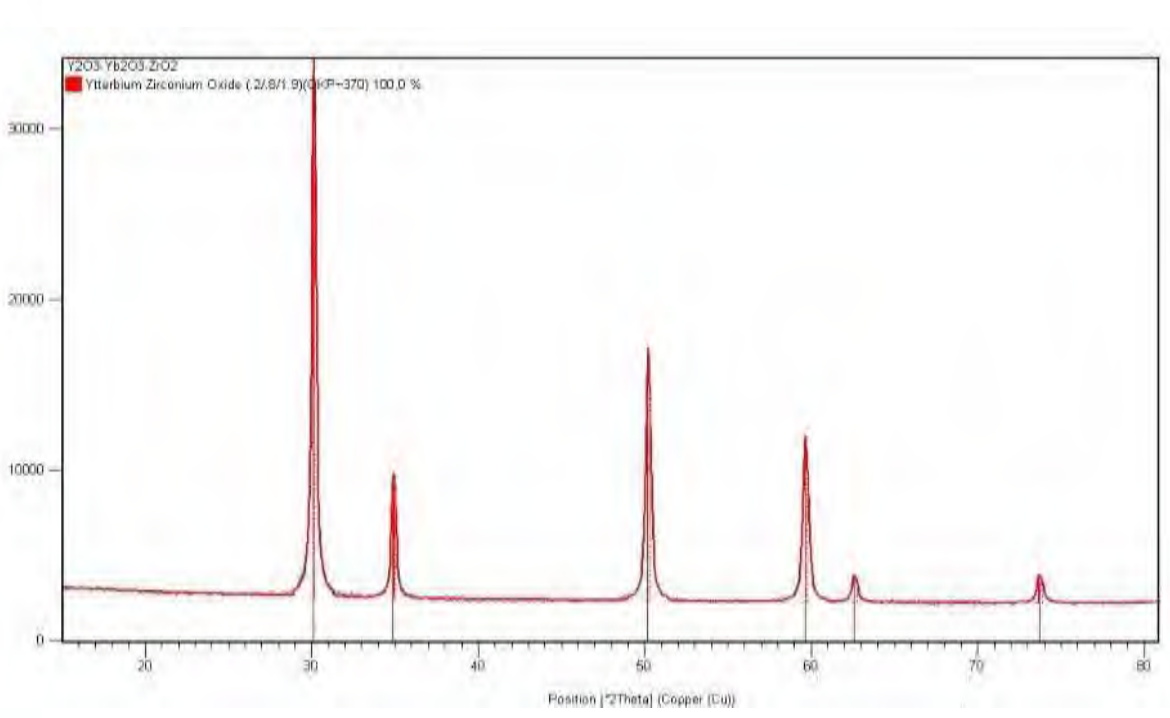
- 8 % Y_2O_3 8 % Gd_2O_3–ZrO_2
- 9,5 % Y_2O_3 5,6 % Yb_2O_3 5,2 % Gd_2O_3–ZrO_2
- 80% всех частиц находится в диапазоне от 18,3 до 54,1 мкм.
- Коэффициент сферичности частиц на уровне 0,95.



СВОЙСТВА ПОРОШКОВ С РАЗЛИЧНЫМИ СТАБИЛИЗАТОРАМИ



Рентгенограмма порошка 8% Y_2O_3–8% Gd_2O_3–ZrO_2

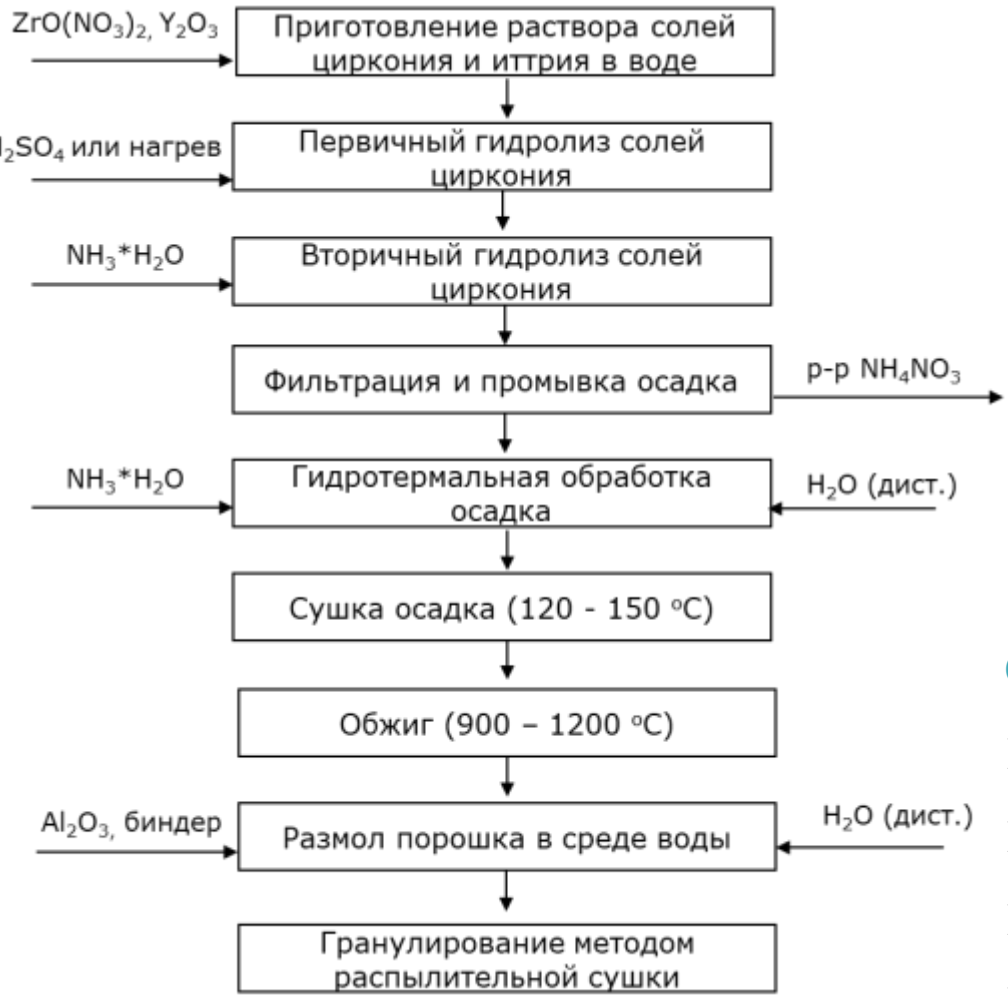


Рентгенограмма порошка 9,5% Y_2O_3–5,6% Yb_2O_3-5,2% Gd_2O_3–ZrO_2

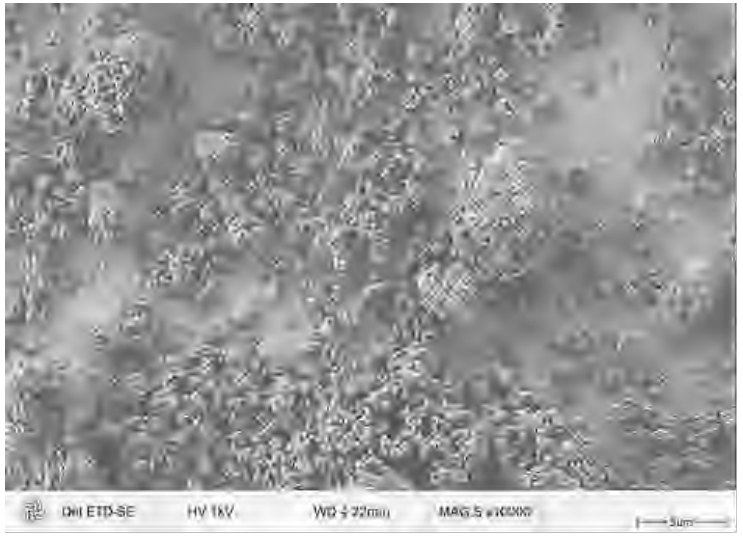
Марка материала	Текучесть, сек.	Насыпная плотность, г/см^3
7 % Y_2O_3–ZrO_2	30	3,3
8 % Y_2O_3–8 % Gd_2O_3–ZrO_2	32	3,13
9,5 % Y_2O_3–5,6 % Yb_2O_3-5,2 % Gd_2O_3–ZrO_2	43	3,3

ПОРОШКИ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

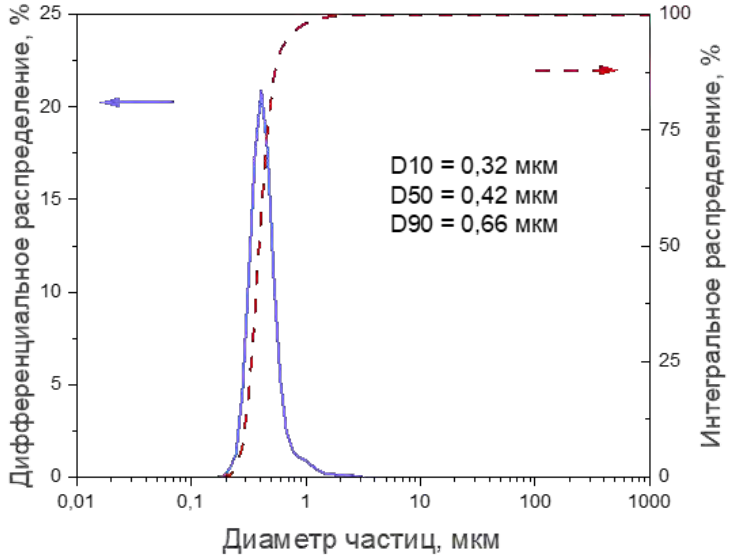
Т-СФЕРА



Методика синтеза порошков частично стабилизированного диоксида циркония



СЭМ изображения частиц порошка до помола



Распределение частиц по размерам после помола

Основные характеристики порошков:

- Содержание стабилизатора (Y_2O_3) – от 5 до 15 мас.%
- Размер частиц – от 0,4 до 20 мкм
- Удельная поверхность – от 2-15 $м^2/г$
- Химический состав – содержание примесей не более 0,05 мас.%

Разработанная технология позволяет получать порошки различного размера

ПОРОШКИ МЕЛКОДИСПЕРСНОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Основные области применения:

- **Термобарьерные покрытия:** порошки «HOSP», для ИТБП, для изготовления слитков ВЛИ
- **Медицинская, стоматологическая и техническая керамика:** пресс-порошки, легко дезагрегируемые порошки для шликерного литья и 3D печати керамических изделий



HOSP порошок Metco 204NS



Шлиф частиц порошка Metco 2460 для ИТБП

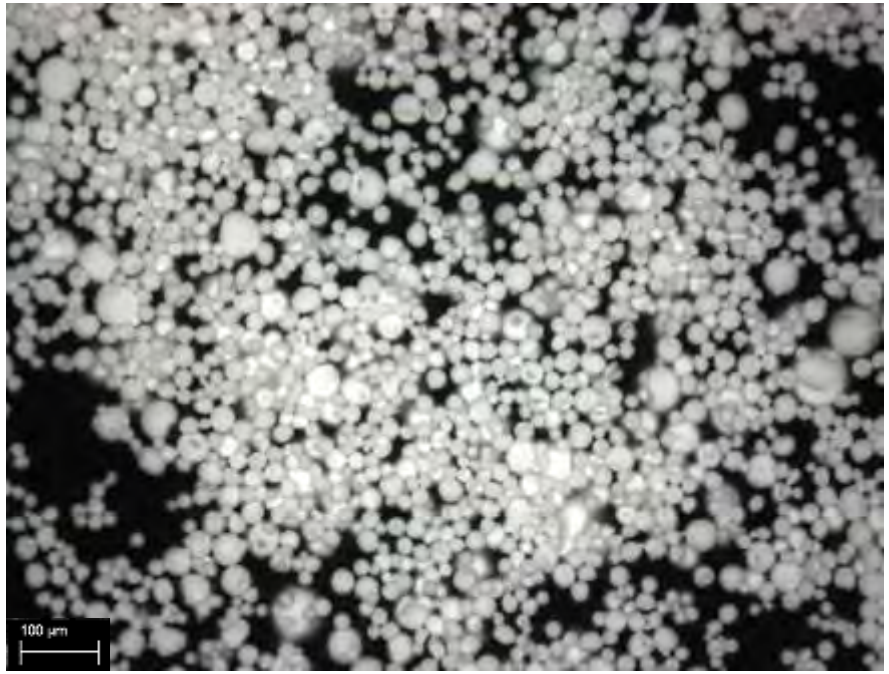


Пресс-порошок для стоматологических дисков ИВТЭ УрО РАН

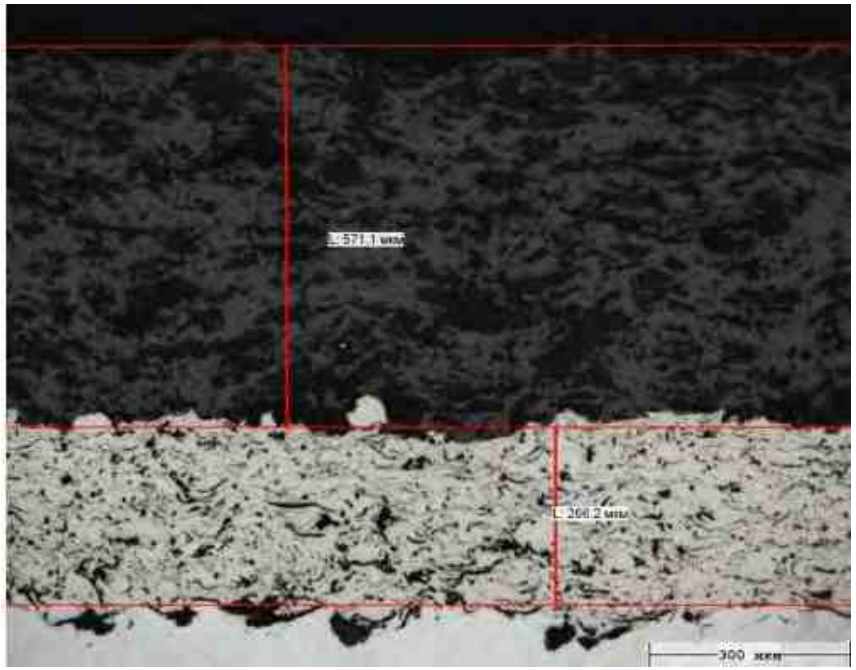
Партнеры:

ИВТЭ УрО РАН, НПП АО «Экон», АО «НЭВЗ Керамикс», ООО «Алокс», ООО «Промкерамика», ЗАО «Опытный завод огнеупоров», ООО «ТСЗП», АО «ОДК ПМ»

ПОРОШОК ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИСТИРАЕМЫХ ТБП Metco 2460



Внешний вид порошка Metco 2460



Микроструктура ИТБП

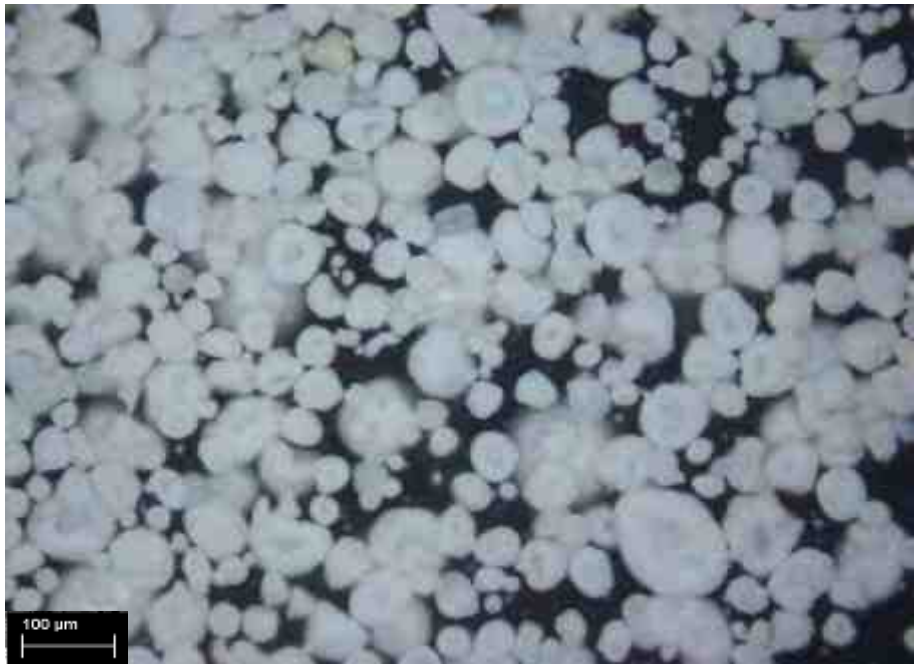
Химический состав

Компонент	Содержание, мас. %
ZrO_2	84,5
Y_2O_3	7,5
ПЭТ	4
Связующее	4

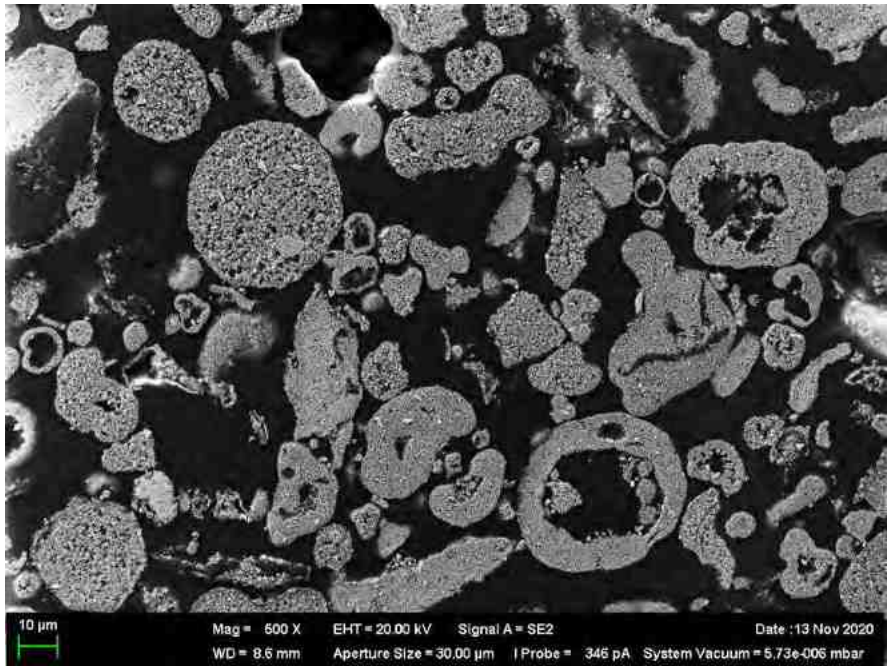
- Порошок Metco 2460 применяется для формирования пористых истираемых ТБП (пористость на уровне 20-30%);
- Сегодня, порошок Metco 2460 не поставляется в РФ из-за санкций;
- Цена за порошок может достигать 100 000 р/кг при поставках по параллельному импорту;
- В РФ отсутствует производство аналогичного материала.

ПОРОШОК ДЛЯ ФОРМИРОВАНИЯ ИСТИРАЕМЫХ ТБП

Т-СФЕРА



Внешний вид порошка Zr7Y-ИТБП

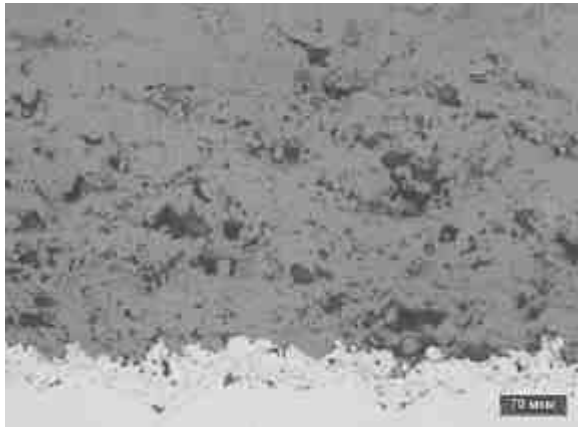


Шлиф частиц порошка Zr7Y-ИТБП



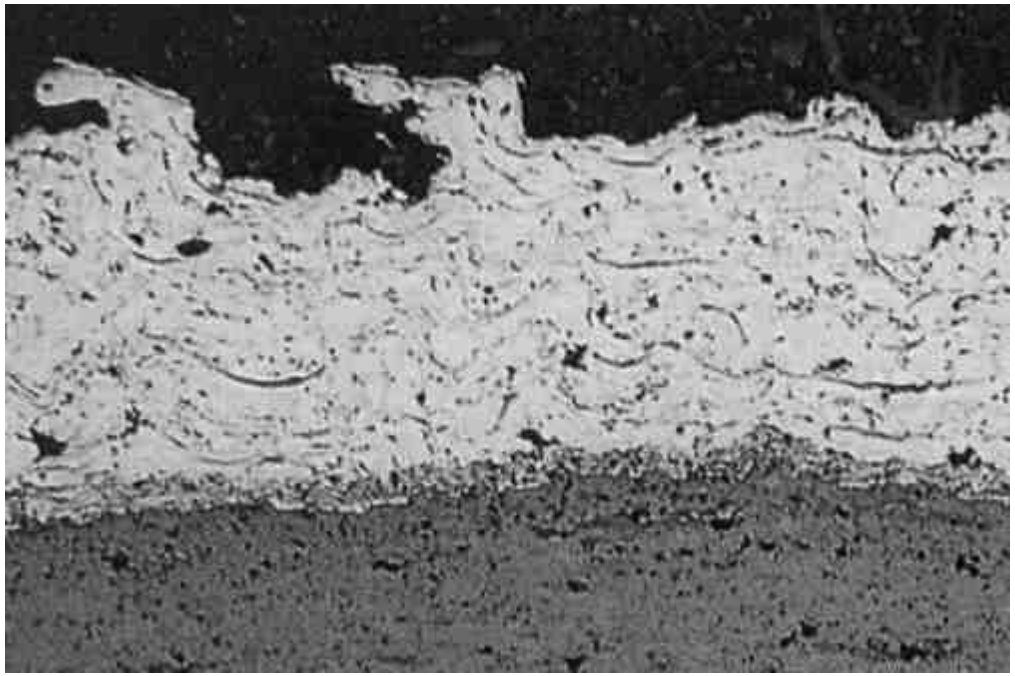
Покрытия из порошка Zr7Y-ИТБП

- Разработана технология изготовления порошка Z7Y-ИТБП – аналога Metco 2460.
- Испытания порошка Z7Y-ИТБП на базе ОДК-ПМ показали пористость покрытий на уровне 20 %.
- Идут испытания покрытий на эрозионную стойкость и стойкость к воздействию термоциклов.

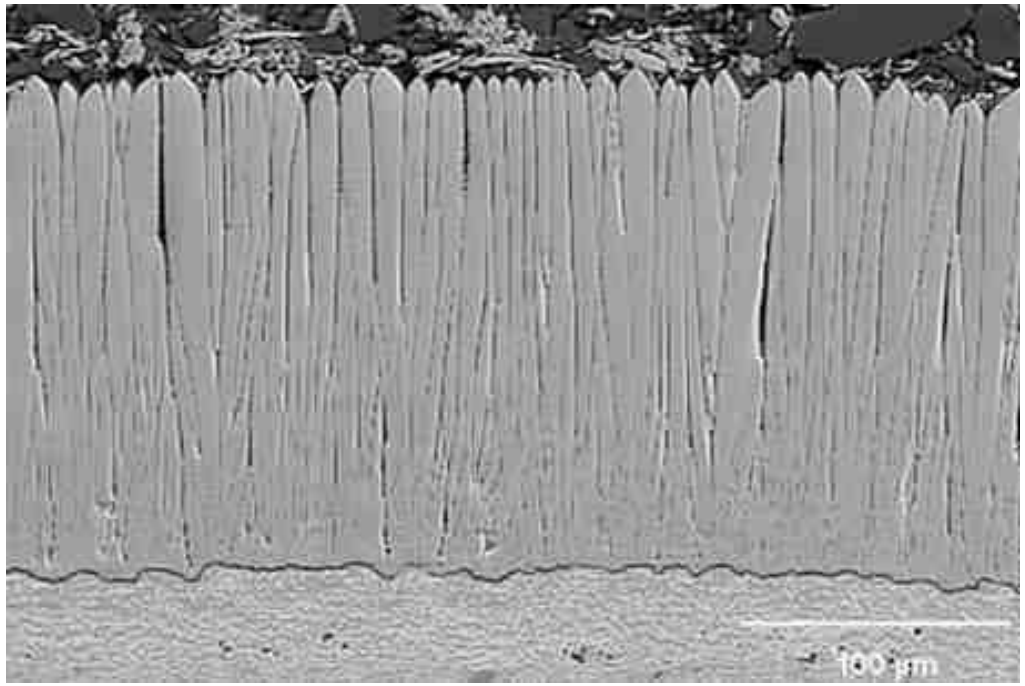


Шлиф покрытия из порошка Zr7Y-ИТБП

СЛИТКИ ДЛЯ ВАКУУМНО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ



Микрофотография покрытия, полученного методом атмосферного плазменного напыления



Микрофотография покрытия со столбчатой структурой,

Преимущество покрытий со столбчатой структурой:

- низкая шероховатость
- высокая адгезионная прочность
- низкая скорость эрозии

*Свойства	Значение свойств покрытий, нанесенных методом	
	EB-PVD	APS
Шероховатость, мкм	1,5	10
Адгезионная прочность, МПа	400	20
Модуль упругости, ГПа	90	200
Относительная скорость эрозии	1	7
Теплопроводность, Вт/(м· К)	1,5-1,9	0,8-1,1

*Статья ВИАМ «Современные теплозащитные покрытия, полученные методом электронно-лучевого напыления (обзор)»

ШТАБИКИ ДЛЯ ВАКУУМНО-ЛУЧЕВОГО ИСПАРЕНИЯ

Т-СФЕРА

Крупнейшим производителем слитков (штабиков) из диоксида циркония в мире является компания *Saint Gobain.*

Требования к штабикам

- Плотность от 3,5 - до 4,2 г/см^3;
- Однородная пористость;
- Устойчивость при нагревании до температуры плавления диоксида циркония.

Проблема

- Западные компании (в том числе Saint Gobain) не поставляют слитки в РФ из-за санкций.
- ООО «ЗТК» – изготавливает слитки из китайских порошков и не имеет возможности разрабатывать новые составы.



Опытные образцы штабиков из стабилизированного диоксида циркония

TYPICAL CHEMICAL COMPOSITION (%)

ZrO_2	Balance	SiO_2	< 0.01
HFO_2	1.79	TiO_2	< 0.01
Y_2O_3	7.05	CaO	<0.01
Al_2O_3	<0.01	U + Th	<0.01
Fe_2O_3	<0.01		

Т-СФЕРА

Спасибо за внимание!

Бакшеев Евгений Олегович
8-950-564-12-34
info@т-сфера.рф
https://т-сфера.рф