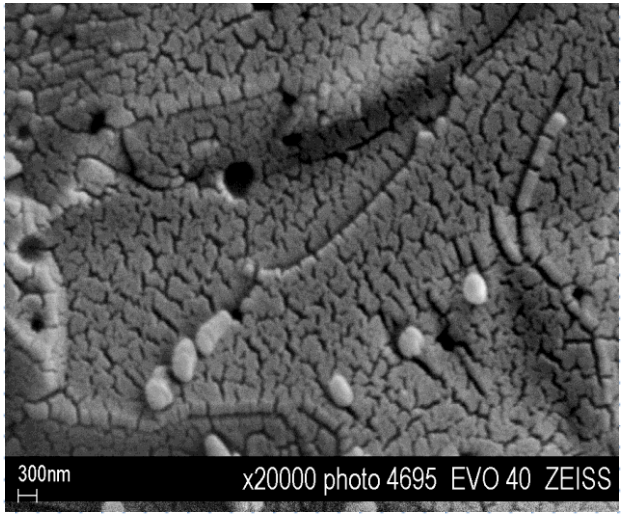
Создание наноструктурной керамики на основе ZrO_2 для различных применений

Е.А. Кораблева, А.А. Анашкина, Д.В. Харитонов

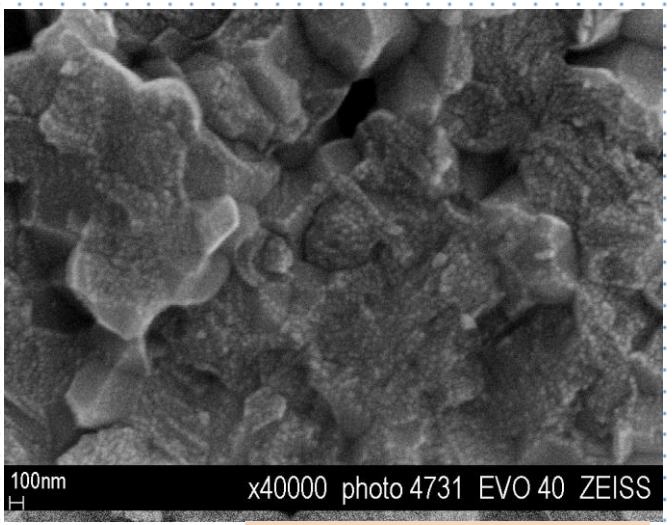
АО «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина»,
г. Обнинск, Калужской обл.,
mail: info@technologiya.ru

Материалы на основе ZrO_2

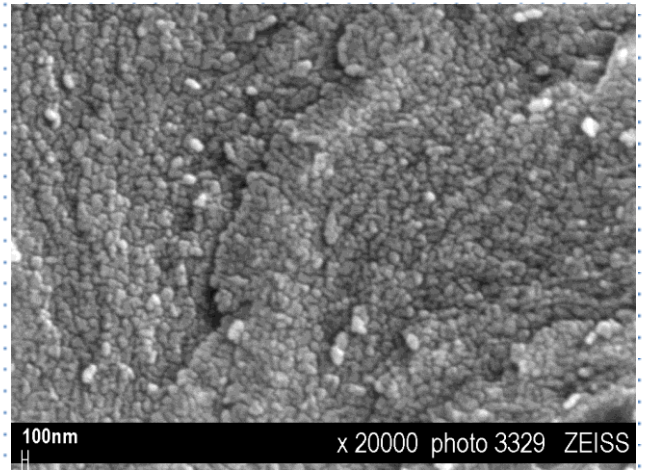
FSZ-Y ZrO_2+ 6%мол CaO+6%MgO	FSZ-Y ZrO_2+ 8-10 %мол Y_2O_3	PSZ-Y ZrO_2+ 4- 5мол %Y_2O_3	TSZ-Y ZrO_2+ 3мол %Y_2O_3	TSZ-Y-Al 70%(ZrO_2 3мол %Y_2O_3) + 30%Al2O3	FSZ-Mg ZrO_2+ 6мол %MgO+1%SiO2 +1%Fe2O3
Моноклинная кубическая	*Кубическая*	*Кубическая тетрагональная*	*Тетрагональная*	*Тетрагональная корунд*	*Моноклинная кубическая*
Открытая пористость 18-20% Термостойкость +++ при 2300°С Прочность - - -	Проводимость +++ Термостойкость - - - Прочность - -	Проводимость ++ Термостойкость + Прочность +	Проводимость+- Высокая плотность+++ Термостойкость - Прочность +++	Проводимость - Высокая плотность+++ Прочность +++ Термостойкость -	Проводимость + Термостойкость+ ++ при погружении в расплав стали при 1550°С-1800°С Прочность - -
Футеровка печей для плавки кварцевого стекла	Для датчиков кислорода, ТОТЭ, кислородных насосов	Для датчиков кислорода, конструкционная износостойкая керамика	Для конструкционно-го применения	Пины для контактной сварки; Плунжеры; Пары трения	Датчики окисленности сталей, огнеупоры - сопла



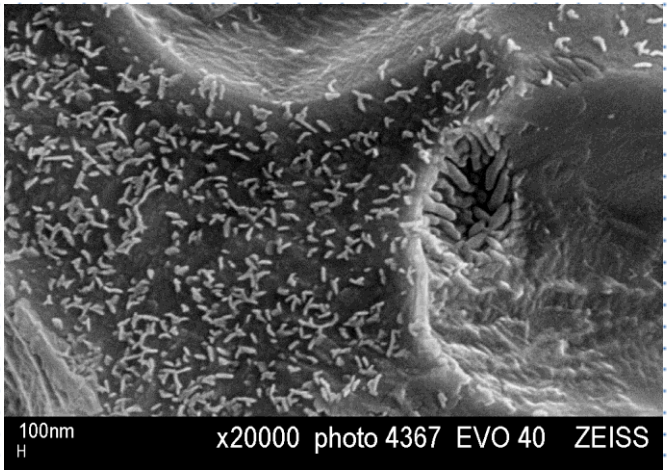
ZrO_2+
8 мол %Y_2O_3



ZrO_2+
4-5 мол %Y_2O_3



ZrO_2+
3мол %Y_2O_3



ZrO_2+
6-5 мол %MgO

Разработка технологии изготовления керамических изделий различных применений

Объект исследования

Синтез порошков с заданным гранулометрическим, химическим, фазовым составом и удельной поверхностью

Выбор технологии: метода формования, спекания

Разработка конструкторской документации технологической оснастки и изготовление

Изготовление опытной партии и проведение испытаний в реальных условиях эксплуатации

Сертификация продукции

Исследование физико-химических свойств объекта

Исследование характеристик порошков и спеченной керамики

Анализ результатов проведенных испытанием

Исследование физико-химических свойств

Разработка новых материалов и технологий для изделий гражданского назначения

Керамика на основе диоксида циркония

Разработка составов и синтез порошков диоксида циркония, стабилизированного различными оксидами, для получения керамических материалов широкого применения

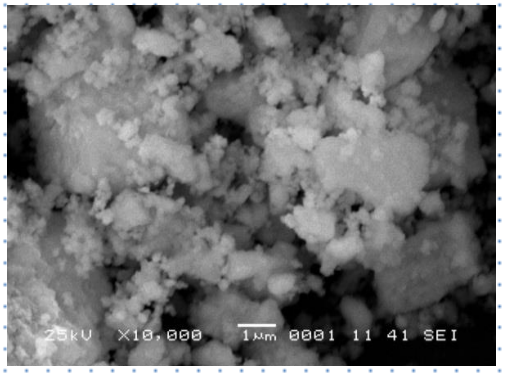
Разработка технологии изготовления твердых электролитов из диоксида циркония, слоистых структур и датчиков парциального давления кислорода на их основе

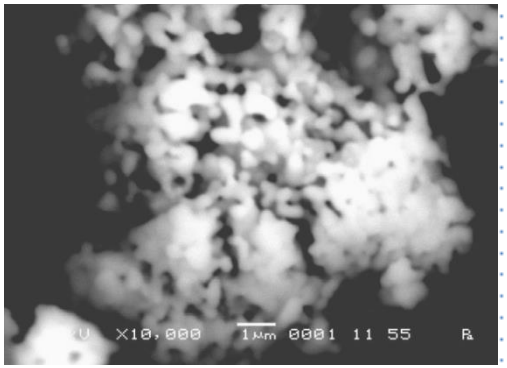
Разработка материалов из диоксида циркония и изделий на их основе конструкционного назначения с заданным комплексом функциональных свойств

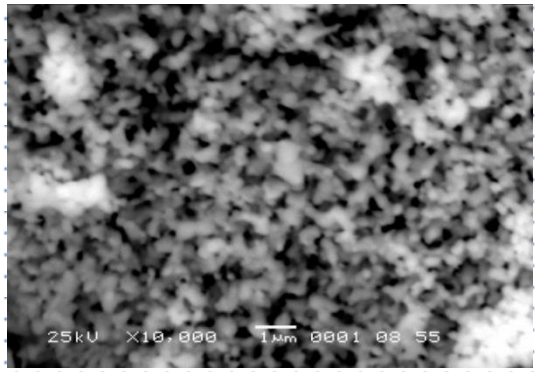
Разработка составов паст и технологий нанесения стеклокерамических, функциональных, химически стойких теплозащитных покрытий различного назначения

Разработка высокотемпературных термостойких материалов и изделий на основе диоксида циркония, работоспособных в контакте с расплавами сталей, драгметаллов и кварцевого стекла

Технология получения исходных порошков







Осаждение смеси гидроксидов из растворов хлористых солей циркония, иттрия, магния, алюминия

↓

Гелирование

↓

Отмывка гелей, отделение жидкой фазы от твёрдой, сушка гидроксидов

↓

Дезагрегирование

↓

Синтез твёрдых растворов (1100°С)
Zro_2 – MgO,
ZrO_2 – Y_2O_3,
ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3

↓

Дезагрегирование порошка-Помол

Разработка составов и синтез порошков диоксида циркония, стабилизированного различными оксидами, для получения керамических материалов широкого применения

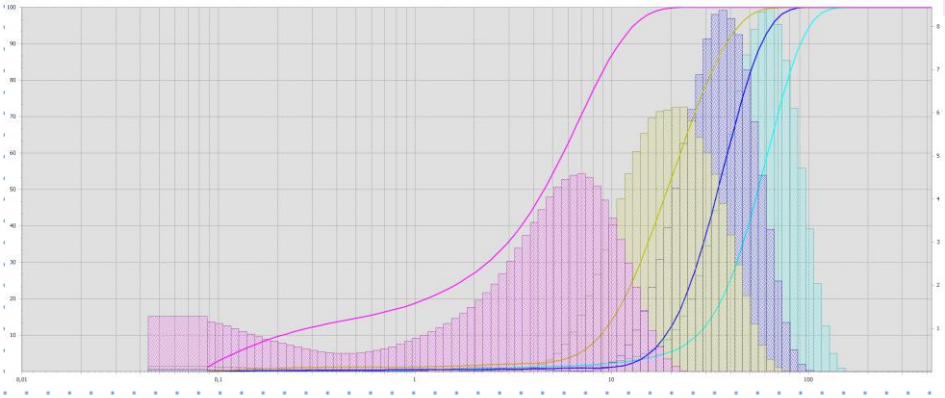
Наименование показателя	Значение
Пикнометрическая плотность, г/см^3	Не менее 6,0
Удельная поверхность , м^2/г	4-7
Размер кристаллитов , нм	до 40
Размер агломератов, мкм	до 2

Порошки, полученные методом химического осаждения различного состава:
ZrO_2 + 6 мол % MgO
ZrO_2 + 3 мол % Y_2O_3
ZrO_2 + 4 мол % Y_2O_3
ZrO_2 + 4 мол % Y_2O_3 + 1 мол % Al_2O_3
ZrO_2 + 8 -10мол % Y_2O_3
70%ZrO_2 (4мол % Y_2O_3) +30%Al2O3
ZrO_2 + 4 мол % Y_2O_3 + 6 мол % Sc_2O_3

Оборудование для контроля свойств порошка

Лазерный анализатор частиц Analysette 22 microtec plus (Fritsch):

- Определение распределения частиц по размерам в диапазоне 0,1 – 2000 мкм методом статического лазерного рассеяния
- Измерения в жидкой среде с возможностью изменения pH и добавления ПАВ
- Ультразвуковое диспергирование
- Обработка пространственной картины рассеянного излучения согласно теории Ми и дифракции Фраунгофера



Для определения микроструктурных и атомно-кристаллических характеристик порошков и спеченной керамики
применяются рентгеноструктурные и рентгеноспектральные исследования на электронном микроскопе EVO-40
с помощью приставки QUANTAX

Выбор метода формования в зависимости от эксплуатационных свойств изделия

Метод литья из термопластичных шликеров в металлическую форму

Метод изостатического формования

Метод пленочного литья

Разработка технологии изготовления твердых электролитов из диоксида циркония, слоистых структур и датчиков парциального давления кислорода на их основе

- **Комплекс исследовательского оборудования для измерения рентгеноструктурных, механических, теплофизических свойств и паспортизации керамических материалов**

- **Линия технологического оборудования по получению твердых электролитов из диоксида циркония, слоистых структур для датчиков парциального давления кислорода на их основе**

Твердые электролиты для датчиков концентрации кислорода в различных газах и расплавах металлов

Планарного типа

Пробирочной конструкции

ZrO_2 – 8 мол%Y_2O_3 ,
Применяемый для изготовления чувствительных элементов для датчиков концентрации кислорода в газах
Пробирки длиной 160-200мм
диам. 8мм

Разработка технологии изготовления заготовок керамических деталей методом горячего литья

Внешний вид установки модели 06 ФКМ-М для термопластичного литья

Технологическая схема формования заготовок

Приготовление термопластичного шликера (ВТС-10%)

↓

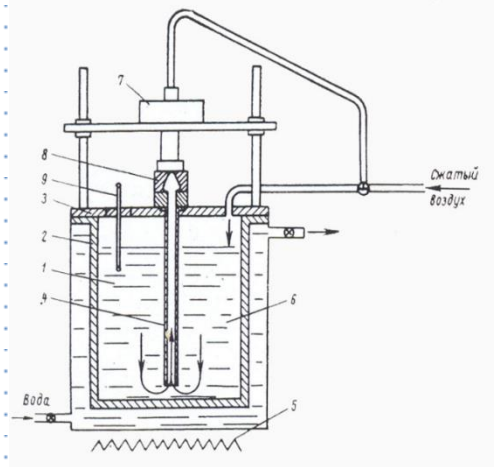
Формование методом термопластичного литья

↓

Удаление ВТС (Т-1000°С)

↓

Окончательное спекание (Т - 1550°С)



Внешний вид литьевой оснастки

Внешний вид заготовок керамических деталей ОС

Базовая технология и оборудование для изготовления планарных элементов различных электрохимических устройств

Приготовление шликера

Пленочное литье

Заполнение переходных отверстий

- высокий выход годных изделий;
- высокая точность изготовления изделий ;
- низкая материалоемкость;
- гибкость технологии, позволяющая оперативно осваивать новые изделия

Трафаретная печать

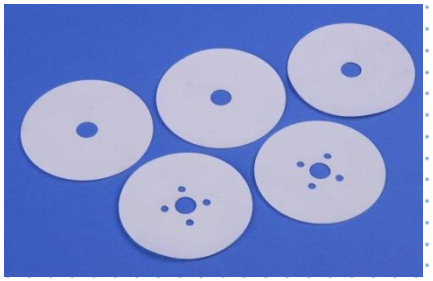
Замоноличивание слоев изостатическим формованием

Сушка нанесенных слоев

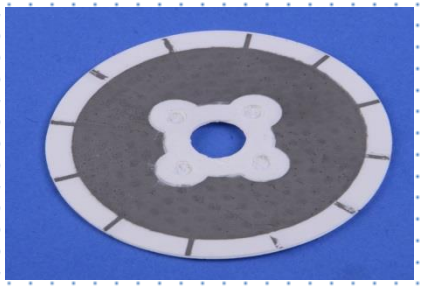
Резка

Совмещение слоев

Плоские элементы , полученные пленочным литьем , трафаретной печатью , для ТВЕРДООКСИДНОГО ТОПЛИВНОГО ЭЛЕМЕНТА ПЛАНАРНОЙ КОНСТРУКЦИИ



Пластины твердого электролита толщиной (200-250мкм)



Многослойный электрохимический элемент

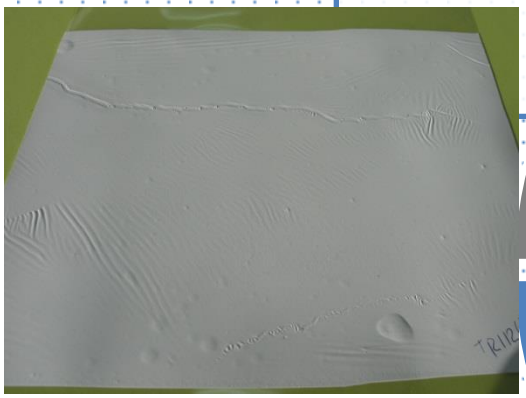
отдельные плоские керамические элементы с катодным и анодным покрытием(25-30 мкм)

Материалы для шликера при получении пленок

Назначение	Применяемые материалы
Связующее	Бутират ацетатцеллюлоза, бутират, нитрат целлюлозы, кумарон-инденовая смола, полиэтилен, полиакриловый эфир, полиметил метакрилат, поливиниловый спирт, поливинилбутираль, винил хлорид, полиметакрилат, этил целлюлоза
ПАВ	Этиловый эфир полиэтиленгликоля, эфир этилфенилгликоля, полиоксиэтиленовый эфир, моноолеина глицериновая кислота, триолеина глицериновая кислота, синтамид
Диспергаторы	Глицерил триолеат, рыбий жир, синтетические ПАВы, малорастворимые сульфонаты, сорбитан триолеат, фосфатный эфир, октадиен
Ратворители	Ацетон, бензин, бромхлорметан, диацетон, бутанол, этанол, ксилен ,толуол, пропанол, метил изобутил кетон, трихлорэтилен,
Пластификатры	Бутил бензил фталат, дибутил фталат, бутил стеарат, диметил фталат, метилабиетат, соединение фталиевых эфиров, производное полиэтиленгликоля, трикрезилфосфат

Влияние содержания твердой фазы - ВТС на свойства пленки

- Жмотины, расслоения, изморозь.



Твердая фазы - ВТС 70% - 30%

Твердая фазы - ВТС 55% - 45%

- Жмотины, трещины

Твердая фазы - ВТС 65% -35%

- Качественная пленка

Твердая фазы - ВТС 60%-40%

- Жмотины ,нет газоплотности после спекания

Разработка материалов из диоксида циркония и изделий на их основе конструкционного назначения с заданным комплексом функциональных свойств

Подготовка пресс-порошков: порошок+1% раствор ПВС

Формование методом изостатического прессования

Рабочее давление: 30 000 psi (~200 000 кПа)

Механическая обработка изделий до заданных размеров

Спекание

Температура спекания – 1550-1700 °С

ZrO_2 – 4 мол%Y_2O

Применяемый для изготовления износостойких деталей в качестве, плунжеров топливных насосов и пинов для контактной сварки.

ZrO_2 – 8 мол%Y_2O_3,

Применяемый для изготовления чувствительных элементов для датчиков концентрации кислорода в газах

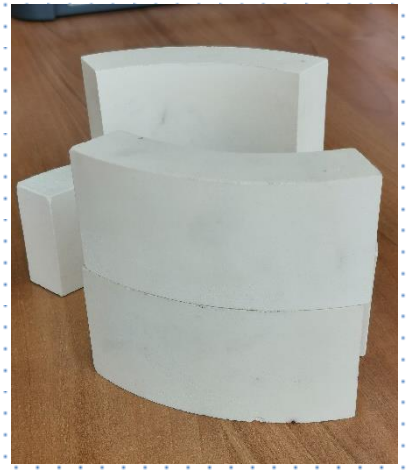
Разработка составов паст и технологий нанесения стеклокерамических, функциональных, химически стойких теплозащитных покрытий различного назначения

Технологическое оборудование для изготовления паст и составов покрытий различного применения

Комплекс исследовательского оборудования для измерения КТР, теплофизических свойств материалов

- **Пасты и способы нанесения проводящих покрытий на поверхности керамических , стеклокерамических изделий;**
- **Пасты, составы и способы нанесения теплозащитных, стеклокерамических покрытий;**
- **Пасты, составы и способы нанесения химически стойких в расплавах стекол защитных покрытий**
- **Составы для вакуум плотного соединения керамики с металлами.**

Разработка высокотемпературных термостойких материалов и изделий на основе диоксида циркония, работоспособных в контакте с расплавами сталей, драгметаллов и кварцевого стекла



- На АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» в настоящее время

Отработана технология изготовления порошков и изделий на их основе, начался выпуск следующих изделий :

- Огнеупорные сектора разного типа и размеров с температурой эксплуатации до 2000 и 2350 °С в высокотемпературных печах непрерывного и периодического действия выработки особо чистого кварцевого стекла;
- Тигли в высокотемпературных установках выращивания монокристаллов; ,
- Тигли для индукционной плавки платины и металлов платиновой группы;
- Сопла, втулки, тигельные комплекты для установок получения металлических порошков, изготовленных из расплавов сплавов и металлов, производимых для аддидивных технологий;

Технологическая схема изготовления термостойких изделий

Приготовление пресс порошка

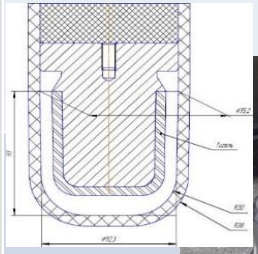
Порошок ЧСДЦ (CaO)
d 8-15мкм, d 35-45мкм,

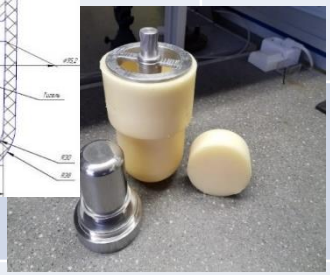
Порошок ЧСДЦ (MgO)
размер агломератов более 75% d 2-5мкм
Предельный размер кристаллитов основной фазы тетрагональной методом ОКР 25-37нм

ВТС (раствор ПВС)

Изостатическое прессование 206МПа

Получение наноструктурных элементов возможно с применением метода спекания в области полиморфного превращения .





спекание
1700° С

Измерение физико-химических свойств изделий, испытание на термостойкость 1300°С – вода

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2728431

Способ изготовления термостойкой керамики

Патентообладатель: *Акционерное общество «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г.Ромашина» (RU)*

Авторы: *Кораблева Елена Алексеевна (RU), Майзик Марина Александровна (RU), Осипова Мария Евгеньевна (RU), Харитонов Дмитрий Викторович (RU), Анашкина Антонина Александровна (RU), Русин Михаил Юрьевич (RU)*

Заявка № 2019139165
Приоритет изобретения 02 декабря 2019 г.
Дата государственной регистрации в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 29 июля 2020 г.
Срок действия исключительного права на изобретение истекает 02 декабря 2039 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной собственности

Г.П. Ивлиев

Разработан новый термостойкий материал ОТМ 365 на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами кальция и магния и способ его изготовления методом изостатического прессования с двухстадийным спеканием и получением наноструктуры, отвечающей за стойкость к термоудару при контакте с расплавами металлов и сплавов и плавки кварцевого стекла получен патент РФ на изобретение № 2728431 от 02.12. 2019. «Способ изготовления термостойкой керамики»

Свойства керамических материалов ZrO_2

Свойства	3 мол.%Y_2O_3	4 мол. %Y_2O_3	6 мол.%MgO	4 мол.% Y_2O_3 + 1 мол.% Al_2O_3	8-10 мол.% Y_2O_3	8 мол.%MgO 5мол.%aCaO
Кажущаяся плотность, г/см³	5,95±0,11	5,95±0,05	5,65±0,11	5,95±0,11	5,8±0,1	5,3±2
Открытая пористость, %	0,1	0,01	0,01	0,01	0,01	6 - 9
Предел прочности при изгибе, при Ткомн 800°С 1600°С МПа	900±100 450 150	550-700 370	300±100 150	500±100	270±30	150±30 70-75 12-15
Критический коэффициент интенсивности, МПа·м$^{1/2}$	11,3±0,5	7,8±0,9	4±0,9	8,0±1,5	3,5±0,7	3,0 ±0,5
Теплопроводность, Вт/мК 1200С	2,0-2,5	2,5 - 1,8	1,8-2,0	2-2,5	2,0-2,5	1,6-2

Спасибо за внимание