

На правах рукописи



КОРАБЛЕВА ЕЛЕНА АЛЕКСЕЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА
И СПЕКАНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ZrO_2**

Специальность

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание
ученой степени кандидата технических наук

Москва -2021

Работа выполнена в научно исследовательской лаборатории разработки материалов на основе тугоплавких оксидов, технологии изготовления из них радиопрозрачных обтекателей в Акционерном Обществе «Обнинское научно - производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина»

Научный руководитель:

доктор технических наук,
Харитонов Дмитрий Викторович,
заместитель директора научно-
производственного комплекса по
производственной деятельности
АО «ОНПП «Технология» имени А.Г.
Ромашина»

Официальные оппоненты:

доктор технических наук,
Ломонова Елена Евгеньевна
заведующая лабораторией ОНТ НЦЦИМТ
ФГБУН Института общей физики им. А.М.
Прохорова Российской академии наук

доктор технических наук,
Перевислов Сергей Николаевич,
старший научный сотрудник
ФГБУН Ордена Трудового Красного Знамени
Института химии силикатов имени И.В.
Гребенщикова Российской академии наук

Ведущая организация:

ФГБУВО «Санкт-Петербургский
государственный технологический институт
(технический университет)».

Защита состоится «20» мая 2021 г. в ___ час. ___ мин на заседании диссертационного совета Д2.002.060.04, созданного на базе Федерального бюджетного учреждения науки «Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН» по адресу: 119334, г. Москва, Ленинский проспект, д.49.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИМЕТ РАН, на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru/ncd-4-15-545/news>. Автореферат диссертации размещен на сайте ИМЕТ РАН <http://www.imet.ac.ru> и на сайте ВАК <http://vak.ed.gov.ru/>.

Автореферат диссертации разослан _____ 2021г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 2.002.060.04,
кандидат геолого- минералогических наук



Ивичева С.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Наноструктурные керамические материалы и нанотехнологии стали ведущим перспективным направлением развития материаловедения последнего десятилетия в связи с возможностью получения материалов с уровнем физико-химических свойств и эксплуатационных характеристик, требуемых для новых технических объектов.

К таким новым техническим объектам относятся электрохимические устройства (ЭХУ) на основе твердых электролитов из диоксида циркония: датчики кислорода для газовых сред и расплавов металлов при оптимизации и контроля процессов в энергетических ядерных установках; твердооксидные топливные элементы (ТОТЭ) для получения эффективной электрической энергии с использованием дешевого природного топлива.

Несмотря на большое количество публикаций и работ по применению материалов на основе диоксида циркония в качестве твердых электролитов в выше перечисленных ЭХУ, нет еще материалов, сочетающих в себе высокие термомеханические свойства, достаточный уровень проводимости и обладающих стабильностью этих свойств при длительных условиях эксплуатации. Основным недостатком этих материалов является то, что твердые электролиты обладает достаточным уровнем проводимости при высоких температурах (950-1000)°С. Это сдерживает широкое применение керамики в электрохимических устройствах, так как требует защиты металлических частей устройств от влияния высоких температур. Для создания современных ЭХУ на основе твердых электролитов требуются новые керамические материалы с повышенными и стабильными значениями проводящих свойств, что позволит снизить температуры эксплуатации ЭХУ.

В настоящее время созданы новые технические объекты – 3 Д - принтеры для производства сложных металлических деталей, что значительно ускорило инновационное развитие аэрокосмической отрасли, энергетики, атомной промышленности. Появление таких технических объектов потребовало создание принципиально новых установок для получения металлических порошков из расплавов металлов, в которых потребовались керамические материалы, выдерживающие тепловое нагружение в области температур (1580-1800)°С без разрушения и потери эксплуатационных свойств.

Для создания новых керамических материалов на основе диоксида циркония с повышенными стойкостью к термоудару при контакте с расплавами металлов и повышенными значениями проводящих свойств для ЭХУ наиболее перспективен способ получения наноструктуры за счет полиморфного превращения.

Значительный вклад в исследования наноструктурных керамических материалов внесли ученые ИВТЭ УрО РАН, Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, РХТУ им. Д.И. Менделеева, Национального Томского политехнического университета и Института физики прочности и материаловедения СО РАН.

В АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» проводятся исследования по разработке начиная с технологии исходных нанокристаллических порошков до технологии изготовления изделий на их основе.

Несмотря на потенциальные возможности создания наноструктуры за счет полиморфных превращений в диоксиде циркония и увеличения проводящих и термостойких свойств, на практике не удается получать стабильные свойства у наноструктурных материалов. Достигнутый к настоящему времени уровень знаний о взаимосвязи наноструктуры и фазовой устойчивости метастабильных фаз материалов на основе ZrO_2 не дает полного понимания и анализа физико-химических процессов, протекающих при синтезе и спекании керамики из нанокристаллических порошков. Недостаточно знаний и общих выводов в области изучения влияния размерности исходных кристаллитов в порошке на фазообразование и свойства в спеченной керамики. Результат влияния размеров нанокристаллитов и их взаимного поведения (наноструктуры) на структурную и фазовую устойчивость при температурном применении представляет интерес, как с фундаментальной

точки зрения, так и практический, с точки зрения разработки технологии керамических изделий. Исследования, отвечающие на вопрос - насколько стабильны наноструктуры и насколько они изменяются со временем под влиянием температуры по сравнению с макроструктурой, являются актуальными и перспективными для развития современного материаловедения. Подробное исследование закономерностей изменения структуры и фазового состава при определенных режимах спекания керамики на основе ZrO_2 позволит выявить пути увеличения термомеханических и проводящих свойств.

Одним из путей создания функциональной керамики нового поколения с высокими проводящими и термостойкими свойствами является получение наноструктуры из нанокристаллических порошков, полученных химическими методами. Химические методы позволяют получать порошки, активные к спеканию, с высокой степенью гомогенности, которая определяет эволюцию наноструктуры при дальнейшем спекании и при дальнейшем температурном применении.

Наибольший интерес в области применения керамики из ZrO_2 в качестве твердого электролита вызывают материалы в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$. А в области применения высокотемпературной термостойкой керамики при контакте с расплавами металлов при $(1580-1800)^\circ C$ наиболее перспективны и показательны материалы в порошковых системах ZrO_2-MgO , ZrO_2-CaO .

ЦЕЛЬ РАБОТЫ

Проведение исследования физико-химических процессов, протекающих при синтезе и спекании материалов на основе диоксида циркония из нанокристаллических порошков и получения наноструктуры, отвечающей за повышение проводящих и термостойких свойств керамики при температурном применении.

Для достижения цели в работе решались следующие задачи:

- 1 Осуществить контролируемый и воспроизводимый синтез керамических материалов с наноструктурой из исходных нанокристаллических порошков с оптимальным размером частиц агломератов в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ и ZrO_2-MgO .
- 2 Исследовать влияния спекания с быстрым темпом нагрева и охлаждения на размер кристаллитов, эволюцию фаз и относительную плотность в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$.
- 3 Исследовать влияние наноструктуры в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ на проводящие свойства при длительном температурном воздействии
- 4 Исследовать процессы фазообразования, спекания и формирования наноструктуры в порошковых системах ZrO_2-CaO , ZrO_2-MgO , обеспечивающей стойкость термоудару в расплавах металлов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА полученных результатов заключается в следующем:

1. Установлены оптимальные свойства исходных порошков на основе ZrO_2 , которые являются обязательным условием для получения плотной керамики с размерами кристаллитов до 100 нм после спекания: размер кристаллитов основной фазы до 40-45 нм; форма частиц сферическая; пикнометрическая плотность не менее 99% от истинной; размер агломератов не более 2-3 мкм до 75%.

2. Установлена возможность повышения активности к спеканию исходных порошков систем $ZrO_2 - Y_2O_3$, $ZrO_2 - MgO$, полученных химическим методом, для синтеза материалов с плотной наноструктурой с предельным размером до 100 нм, посредством проведения дополнительной дезагрегации промежуточных продуктов химической реакции (гидроксидов).

3. Установлено на примере системы $ZrO_2-Y_2O_3$ влияние параметров спекания на процесс фазообразования и получения плотной наноструктуры с размером кристаллитов до 100 нм, позволяющей увеличить проводящие и механические свойства в 1,5 раза по сравнению со свойствами керамики с макроструктурой.

4. Установлено, что введение добавки оксида алюминия до 1 мол% к ZrO_2 (4 мол% Y_2O_3) с сохраненной наноструктурой и при повышении дефектности при быстром охлаждении увеличивает содержание кубической кристаллической фазы и проводящие свойства, по сравнению со свойствами ZrO_2 (4 мол% Y_2O_3) без добавки.

5. Выявлены фазовая и структурная устойчивость и стабильность проводящих свойств наноструктурной керамики на основе диоксида циркония, независимо от количества стабилизирующего оксида, при длительном температурном воздействии при $850^\circ C$ в течение 1200 ч, что позволит применять наноструктурную керамику в электрохимических устройствах.

6. Установлено влияние соотношения исходных порошков в смеси, дисперсность, параметров спекания керамического материала на основе диоксида циркония, стабилизированного двумя оксидами CaO , MgO на получение наноструктуры, отвечающей за увеличение термостойкости, по сравнению с керамикой на основе диоксида циркония, стабилизированного одним из стабилизирующих оксидов: MgO или CaO .

Новизна технических решений в диссертационной работе подтверждена шестью патентами Российской Федерации на изобретение: №219402 (2001г); №2411217 (2009г); №2379670 (2010г); №2382750(2010г); №2513973 (2012г); №2728431 (2019г);

МЕТОДОЛОГИЯ ДИССЕРТАЦИОННОГО ИССЛЕДОВАНИЯ.

Методология диссертационного исследования была выбрана из основной гипотезы, что наноструктура в керамике на основе диоксида циркония изменяет проводящие и термомеханические свойства материалов на его основе.

МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках настоящей диссертационной работы применялись следующие методы исследования: лазерной дифракции, гидростатического взвешивания, БЭТ, рентгенофазовый (РФА) и рентгеноструктурный (РСА) анализы, четырехзондовый метод измерения удельного электрического сопротивления, определения коэффициента интенсивности напряжений (K_{IC}) при статическом трехточечном изгибе образцов с надрезом, определение термостойкости по появлению трещины и разрушению заготовки при теплосменах $1300^\circ C$ - вода.

В работе применялись пленочное литье, холодное изостатическое прессование (ХИП). Спекание проводили в одну стадию и двух стадийным способом с высоким темпом нагрева и охлаждения. Измерение размеров кристаллитов и образование метастабильных фаз измеряли методом РФА.

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЗНАЧИМОСТЬ работы состоит в следующем:

1. Определены условия получения порошков на основе ZrO_2 химическими методами осаждения с оптимальными свойствами для синтеза и спекания керамических материалов с наноструктурой, отвечающей за повышение проводящих и термомеханических свойств, по сравнению со свойствами материалов с макроструктурой.

2. Разработан керамический материал на основе $ZrO_2 - Y_2O_3$, применяемый для изготовления чувствительных элементов для датчиков концентрации кислорода в жидкометаллическом теплоносителе ядерного реактора, износостойких деталей в качестве элементов для датчиков диэлектрической проницаемости, плунжеров топливных насосов и пинов для контактной сварки.

3. Разработан керамический материал на основе $ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3$, применяемый для изготовления твердых электролитов электрохимических устройств - датчиков парциального давления кислорода.

4. Разработан новый термостойкий материал на основе $ZrO_2 - MgO - CaO$ 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 при $(1570-1800)^\circ C$. Материал применяется для изготовления

термостойких изделий: тиглей, втулок, пробирок, сопел, дозаторов и огнеупорных секторов с $T_{\text{экспл}} = 2000^{\circ}\text{C}$.

ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

Результаты физико-химического исследования влияния способа получения порошков на плотность, размер кристаллитов и проводящие свойства в системах $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$.

Экспериментальные данные количественного соотношения кристаллических фаз, размеров кристаллитов, дисперсности химосаженных порошков для спекания наноструктурной керамики с повышенными значениями проводящих в керамике на основе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ и термостойких свойств в керамике на основе $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$, $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$.

Результаты определения оптимальных свойств нанокристаллических химосаженных порошков системы $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, необходимых для получения плотной наноструктуры в образцах, полученных пленочным литьем с изостатическим прессованием и спеканием. Процессы фазообразования и получения плотной наноструктуры при спекании керамики на основе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$.

Результаты исследования влияния способа спекания на структуру и проводящие свойства керамики на основе $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Выявлены фазовая и структурная устойчивость и стабильность проводящих свойств керамики на основе диоксида циркония при длительном температурном воздействии.

Анализ экспериментальных данных по спеканию материалов системы $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ из нанокристаллических порошков показал, что темп нагрева до $350^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ приводит к сохранению в структуре предельных размеров кристаллитов до 100 нм и получению высокой относительной плотности до 98-99 %.

Экспериментальные результаты исследования влияния состава, физических свойств исходных порошков и способа спекания на наноструктуру и термостойкие свойства керамики на основе $\text{ZrO}_2\text{-MgO}$, $\text{ZrO}_2\text{-CaO}$.

АПРОБАЦИИ РАБОТЫ

Основные результаты диссертации доложены на научно-технических конференциях: XVII Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (г. Обнинск, 2004г.); III всероссийской конференции по наноматериалам «Нано 2009» (г. Екатеринбург, 2009г.); XIX Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», (г. Обнинск, 2010г.); III Международной специализированной конференции КерамСиб 2011 «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение» (г. Новосибирск, 2011г.); II Всероссийской конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», (г. Черногловка, 2013г.); III Всероссийской Конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», (г. Черногловка, 2015г.); XXI Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», (г. Обнинск, 2017г.); XXII Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», (г. Обнинск, 2019г.).

Полученные результаты рекомендуется использовать на предприятиях авиационной, металлургической отрасли, атомной энергетике, порошковой металлургии. Достоверность результатов обеспечивается комплексным подходом к решению поставленных задач, использованием апробированных методов и методик исследования.

ЛИЧНЫЙ ВКЛАД АВТОРА состоит в выборе направления исследований, постановке задач, разработке методик проведения экспериментов, в проведении синтеза исходных порошков, формования образцов пленочным литьем, изостатическим прессованием, в выборе и проведении режимов спекания, обсуждении результатов исследований и в оформлении в виде научных публикаций и патентов на изобретения.

СТРУКТУРА И ОБЪЕМ РАБОТЫ.

Диссертационная работа изложена на 143 страницах машинописного текста, иллюстрирована 63 рисунками и 20 таблицами. Список используемых источников литературы содержит 92 наименования. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, исходные вещества и методы исследования, обсуждение результатов), основных выводов и списка используемых источников литературы, приложений.

Апробация работы состоялась в том, что основные результаты докладывались и обсуждались на российских и международных конференциях, семинарах.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность диссертационной работы, сформулированы цель и задачи научных исследований, показана научная новизна и практическая значимость проведенных исследований, приведен список публикаций и патентов по теме диссертационной работы, приведены положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассмотрены механизмы ионной проводимости твердых электролитов на основе диоксида циркония системы $ZrO_2-Y_2O_3$, представлен обзор материалов, рассматриваемых способы повышения ионной проводимости керамики системы $ZrO_2-Y_2O_3$ за счет сохранения наноструктуры, представлены данные о сложности и взаимосвязанности процессов протекающих при формовании и спекании керамики из нанокристаллических порошков, данные о зависимости наноструктуры от скорости нагрева до максимальной температуры при которой происходит максимальное уплотнение и от скорости охлаждения после спекания.

Представлен обзор литературных источников, патентов, касающихся возможности синтеза наноструктурной керамики на основе систем ZrO_2-MgO , ZrO_2-CaO с повышенными значениями термостойкости при контакте с расплавами металлов при высокотемпературном применении.

Показано обоснование дополнительных исследований в области синтеза и спекания наноструктурных материалов на основе ZrO_2 с целью повышения проводящих и термостойких свойств. Анализ литературных данных позволил сделать выбор объектов исследования по синтезу наноструктуры проводящих материалов из 2-х групп: частично-стабилизированные Y-PSZ; полностью стабилизированные Y-FSZ (Таблица 1)

Таблица 1 - Состав экспериментальных партий порошков.

№	Наименование партии порошка	Состав ZrO_2
1	T4 - 4Y- PSZ	96 мол% ZrO_2 + 4 мол% Y_2O_3
2	T4A - 4Y- PSZ - 1 AL	95 мол% ZrO_2 + 4 мол% Y_2O_3 + 1 мол% Al_2O_3
4	K8 - 8 - FSZ	92 мол% ZrO_2 + 8 мол% Y_2O_3
5	K10 - 10Y- FSZ	90 мол% ZrO_2 + 10 мол% Y_2O_3

Анализ литературных данных по получению наноструктурной керамики в порошковых системах ZrO_2-MgO , ZrO_2-CaO с повышенными значениями термостойкости позволил сделать выбор объектов исследования, которые представлены в таблице 2.

Таблица 2 - Объекты исследования, состав экспериментальных партий порошков

№	Наименование партии порошка	Состав ZrO_2
1	M8 - 8Mg- PSZ	96 мол% ZrO_2 + 8 мол% MgO
2	Ca 6 - 6-FSZ	92 мол% ZrO_2 + 6 мол% CaO

Во второй главе приведены данные об исходных материалах и методах исследования. Описаны оборудование и технология получения нанокристаллических порошков на основе диоксида циркония. Приведены методики измерения дисперсности частиц - гранулометрического состава порошков методом лазерной дифракции, измерения

пикнометрической плотности, удельной поверхности, представлены результаты определения размера частиц методом сканирующей электронной микроскопией, рентгенографическим анализом.

Приведены результаты проведения помола агломератов и измерения свойств нанокристаллических порошков систем $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2 - MgO$, $ZrO_2 - CaO$. Порошки диоксида циркония, стабилизированные оксидами иттрия и магния, были изготовлены на АО «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина» методом совместного химического осаждения из солей в виде нерастворимых гидроксидов с последующим переводом их в гомогенную смесь оксидов. Метод позволяет контролировать морфологические характеристики частиц на стадии осаждения, обеспечивать гомогенность распределения стабилизирующей добавки. Этот метод наряду с преимуществами имеет и существенный недостаток – порошки, получаемые таким способом, имеют высокую степень агрегации и агломерации продуктов осаждения и термообработки. Порошки имеют широкий спектр размеров как первичных частиц, так и агломерированных.

В работе для дополнительной дезагрегации частиц порошков или получение порошков с «мягкими» агломератами - применяли способ механической активации и измельчения промежуточных соединений гидроксидов. Помол гидроксидов проводили сухим способом в шаровой мельнице с мелющими шарами из диоксида циркония с добавкой поверхностно активного вещества (ПАВ) в течение 4-6 часов.

После фильтрации, промывки и сушки смесь гидроксидов проходила термообработку в интервале температуры $1200^{\circ}C$ с выдержкой при этой температуре 4 часа с целью образования твёрдого раствора оксидов в виде частиц порошка. Дезагломерация промежуточных продуктов (гидроксидов) позволила получить порошки с мягкими агломератами после обжига. Средний размер частиц любого состава до помола Т4, К8 без дезагломерации составил 25 - 98 мкм, а с дезагломерацией гидроксидов - 8-9 мкм.

Дальнейший помол агломератов частиц порошков проводили в шаровой мельнице с мелющими шарами из диоксида циркония. Измеренные свойства на порошках до помола в шаровой мельнице и после 24 часов помола и представлены в таблице 3.

В работе были определены условия получения химосаженных нанокристаллических порошков в системе $ZrO_2 - Y_2O_3$ с высокой активностью к спеканию и оптимальными размерами агломератов для сохранения наноструктуры (до 100нм) после спекания.

Таблица 3 – Свойства исходных порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия

№	Марка	До помола					После помола в шаровой мельнице -24ч				
		У пик г/см ³	Суд м ² /г	Фазовый состав,%	ОКР нм	D ср мкм	У пик г/см ³	Суд м ² /г	Фазовый состав,%	ОКР нм	D ср мкм
1	TR 4 - 1	6,05	4,3	М – 30 Т – 60 К - 10	М – 25 Т – 53 К - 47	7,8	5,78	4,6	М – 25 Т – 28 К 47	М – 23 Т – 45 К 47	7,6
2	TR 4 - 2	6,05	2,7	М – 10 Т – 90	М – 13 Т – 40	6,8	6,05	6,8	М – 10 Т – 90	М – 15 Т – 40	2,3
3	К8 - 1	6,05	5,0	К - 100	К - 180	7,9	5,78	5,1	К 100-	К - 170	7,8
4	К8 - 2	6,05	2,5	К - 100	К - 38	9,4	6,05	6,1	К - 100	К - 35	2,6
5	К10 - 1	5,98	5,7	К - 100	К - 155	10,1	5,75	5,7	К - 100	К - 150	9,9
6	К10 - 2	6,05	3,6	К - 100	К - 40	10,2	5,98	6,5	К - 100	К - 38	3,2

У пик - пикнометрическая плотность порошка; Суд – удельная поверхность; М- моноклинная фаза; Т- тетрагональная фаза; К – кубическая фаза; ОКР - максимальный размер кристаллитов; D ср – средний размер частиц агломератов порошка.

Порошок диоксид циркония, полученный химическим методом, независимо от химического состава, должен иметь:

- пикнометрическую плотность - более 5,98 г/см³;
- удельную поверхность - в пределах 4-7 м²/г;
- сферическую форму частиц;
- кристаллитное строение и размер кристаллитов основной фазы - не более 40-45 нм;
- содержание агломератов размером до 2-3 мкм – не менее 75%.

Такой порошок получали только при проведении дополнительной дезагрегации промежуточных продуктов химической реакции - гидроксидов в виде помола с ПАВ в течение 6 часов.

В качестве технологии позволяющей сохранить наноразмерность кристаллитов в работе была применена планарная технология включающая следующие технологические операции: пленочное литье, нанесение электродных покрытий трафаретной печатью, изостатическое прессование пленок для получения монолита и последующее удаление связующих с одновременным окончательным спеканием.

В качестве технология получения наноструктурной термостойкой керамики на основе ZrO₂ – MgO, ZrO₂ – CaO. Была выбрана технология, включающая технологические операции: приготовление пресс порошка, холодное изостатическое прессование и двухстадийное спекание в областях метастабильных фаз.

В работе исходный порошок ЧСДЦ (CaO) подвергали вибропомолу с измерением гранулометрического состава после 4, 6, 16 часов помола.

Для получения наноструктурной керамики очень важно знать химический состав исходных порошков. Измерения химического состава порошков были проведены на порошках, у которых была проведена дезагломерация гидроксидов до обжига. Результаты представлены в таблице. Химический состав определяли атомно-адсорбционным методом с применением ГОСТ 13997.9-84 для измерения содержания оксидов иттрия, алюминия, кремния, титана, железа, магния. Химсостав порошков представлен в таблице 4.

Таблица 4 - Результаты измерения химического состава исходных порошков

Порошки производства АО «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина	ЧСДЦ	СДЦ		ЧСДЦ
	Т 4 - 2	К8-2	К10-2	М8-2
ZrO ₂ , мас % (92,0±0,2	86,7	84, 0±	97,6±0,2
Заданное содержание Y₂O₃ мас %	7,0±0,2	12,0±0,2	15,0±0,2	
Y ₂ O ₃ мас %	7,0±0,2	12,0±0,2	15,0±0,2	
Заданное содержание MgO мас %				3,2±0,5
MgO мас %	-	-	-	1,4±0,2
Al ₂ O ₃ мас %	<0,02	<0,03	<0,02	<0,02
SiO ₂ мас %	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01
TiO ₂ мас %	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Fe ₂ O ₃ мас %	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Na ₂ O мас %	<0,028	<0,02	<0,01	<0,01

Анализ химического состава позволил сделать вывод, что получение порошка диоксида циркония, стабилизированным оксидом иттрия, из растворов хлористых солей позволяет получать порошки с контролируемы заданным составом. Но порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом магния и полученный из растворов хлористых солей, не соответствует заданному составу.

Поэтому для получения диоксида циркония, стабилизированного оксидом магния в заданном составе М8-3 с содержанием оксида магния до 3,2 мас %, что соответствует 8 мол %, применили твердофазный способ химического осаждения. Способ заключается в проведении реакции осаждения из твердых солей с добавкой осадителя раствора аммиака.

Проводилась дополнительная дезагломерация промежуточных продуктов (гидроксидов) в виде 4-6 часового помола. Дальнейший помол агломератов частиц порошков проводили в шаровой мельнице с мелющими шарами из диоксида циркония. Измеренные свойства на порошках до помола в шаровой мельнице и после 24 часов помола и представлены в таблице 5.

Таблица 5 Свойства порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом магния, полученного растворным и твердофазным методами химосаждения.

№	Марка, Способ получения	До помола				После помола в шаровой мельнице -24ч					
		У пик г/см ³	Суд, м ² /Г	Фазовый состав, %	ОКР нм	D ср мкм	У пик г/см ³	Суд м ² /Г	Фазовый Состав, %	ОКР нм	D ср мкм
1	M8 – 1 Растворный способ	5,97	5,5	К -100	К - 40	10,2	5,65	5,6	М – 85 Т – 15	М -125 Т - 68	8,2
2	M8-2 Растворный	5,98	3,2	М – 80 Т – 20	М – 17 Т – 40	6,7	5,98	6,0	М – 80 Т – 20	Мон – 17 Тетр –38	2,8
3	M8 – 3 Твердофазный способ	5,98	2,7	М – 30 Т – 70	М – 14 Т – 38	6,3	5,98	6,2	М –24 Т – 76	М – 12 Т – 35	2,0

У пик -пикнометрическая плотность порошка; Суд – удельная поверхность; М- моноклинная фаза; Т- тетрагональная фаза; К – кубическая фаза; ОКР - максимальный размер кристаллитов; D ср – средний размер частиц агломератов порошка.

В работе в качестве исходного порошка ЧСДЦ (MgO) с мягкими агломератами был выбран порошок M8-3, полученный твердофазным способом. Этот порошок имеет следующие свойства: содержание MgO в порошке соответствовало заданному 3,2±0,5 мас%; пикнометрическую плотность - более 5,98 г/см³; удельную поверхность - в пределах 4-7 м²/г; сферическую форму частиц; размер кристаллитов основной фазы - не более (40-45) нм ; содержание агломератов размером до 2-3 мкм – не менее 75%.

Порошок ZrO₂ (5,5 мас% CaO) СТ0 68051575.007-2018 производства ООО «Технокерамика» был получен методом индукционного плавления. Порошок поставлялся в виде кусков и был подвергнут вибро помолу в карманах с футеровкой и с мелющими шарами из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

Результаты измерения свойств представлены в таблице 6.

Таблица 6- Свойства порошка ЧСДЦ (CaO), полученного вибропомолом.

№	ЧСДЦ (CaO) СТ0 68051575.007-2018	После вибропомола			
		У пик г/см ³	Суд м ² /Г	Фазовый состав, %	D ср мкм
1	ЧСДЦ (CaO) - 4ч помола	6,05	4,5	М –15 Т – 60 К - 25	40-46
2	ЧСДЦ (CaO) - 6ч помола	6,05	2,7		30-35
3	ЧСДЦ (CaO) - 16ч помола	6, 05	5,0		8-15

У пик -пикнометрическая плотность порошка; Суд – удельная поверхность; М- моноклинная фаза; Т- тетрагональная фаза; К – кубическая фаза; ОКР - максимальный размер кристаллитов; D ср – средний размер частиц агломератов порошка

Для выполнения цели исследования получения наноструктурной керамики с повышенной термостойкостью в работе приготовили смеси порошков в соотношении 100/0; 20/80; 25/75; 30/70; 40/60; 70/30; 80/20 0/100 ЧСДЦ (CaO) и ЧСДЦ (MgO) соответственно на стадии приготовления пресс порошка.

Определение термостойкости керамических изделий проводили по методике до появления трещины при нагреве заготовок изделий в печи до 1300° С с выдержкой при этой температуре в течение 15 минут и погружение в воду при комнатной температуре с выдержкой в воде не менее 30с (рисунок 1).

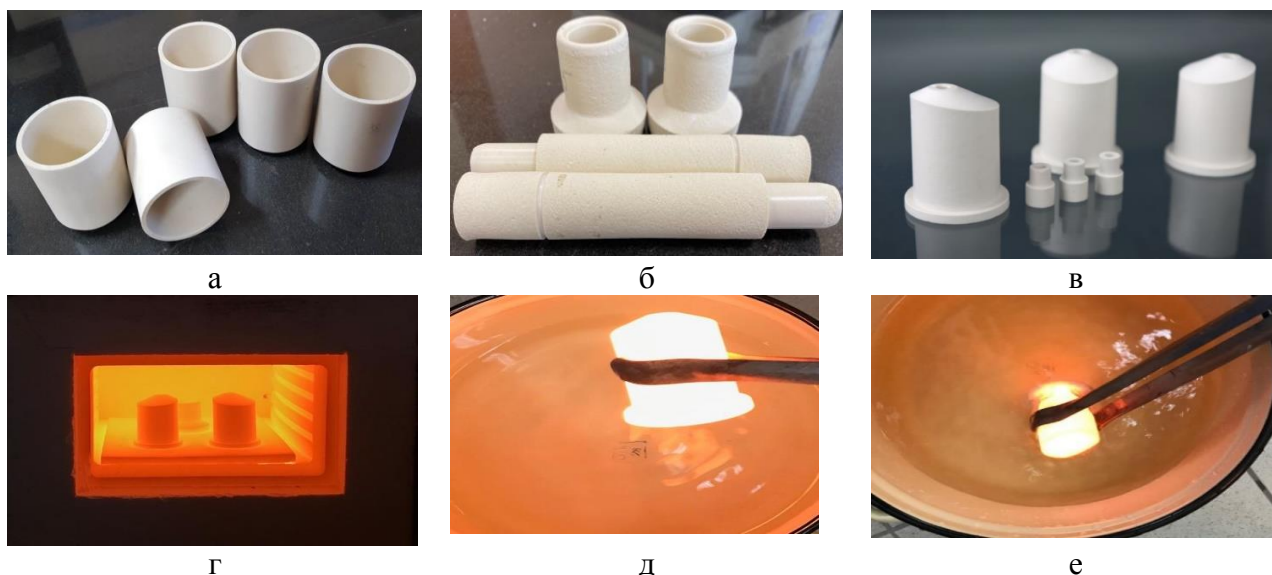
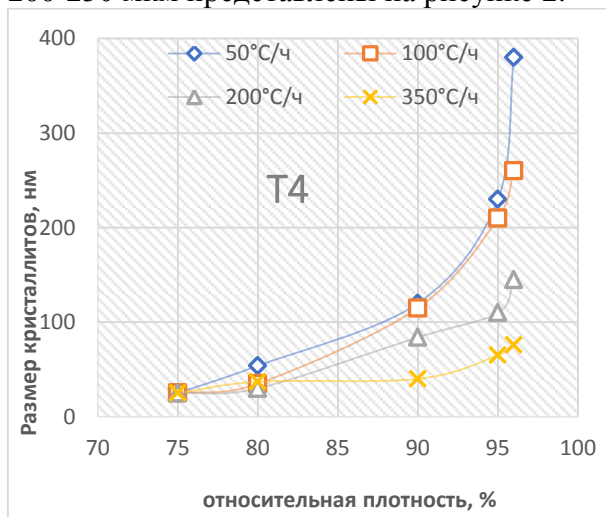


Рисунок 1 - Внешний вид термостойких изделий а) тиглей для расплавления спецсплавов б) втулок, сопел-дозаторов для установки распыления расплавов металлов, в) тигли до испытаний г) тигли в печи при 1300° С д) е) тигли, нагретые до 1300°С, при погружении в воду.

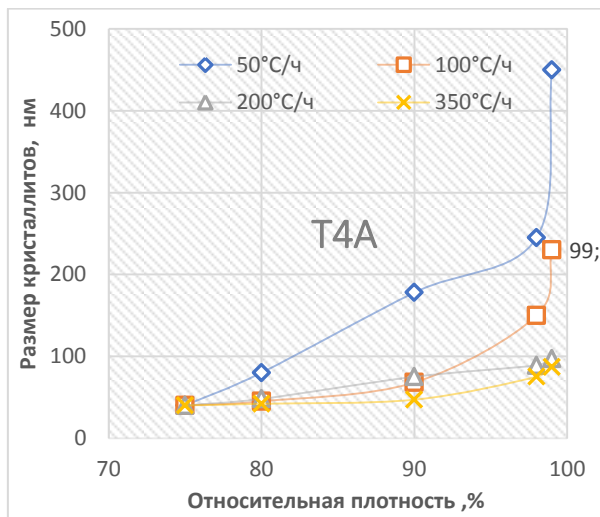
В третьей главе представлены результаты проведенных исследований.

3.1 Исследование процессов фазообразования, формирования плотной наноструктуры при спекании керамики из химосаженных порошков на основе $ZrO_2-Y_2O_3$

Приведены результаты исследования по определению оптимальных свойств исходных порошков для получения плотных пленок толщиной до 200-250 мкм методом литья на движущуюся подложку. Было проведено исследование в результате которого были определены оптимальные режимы спекания керамических пленок с плотной наноструктурой из порошков различных составов системы $ZrO_2-Y_2O_3$ с фазовым стабильным составом, который при температурном воздействии в области до 1000°С остается неизменным. Результаты получения плотной наноструктуры в зависимости от скорости нагрева до максимальной температуры спекания образцов керамической пленки толщиной 200-250 мкм представлены на рисунке 2.



а



б

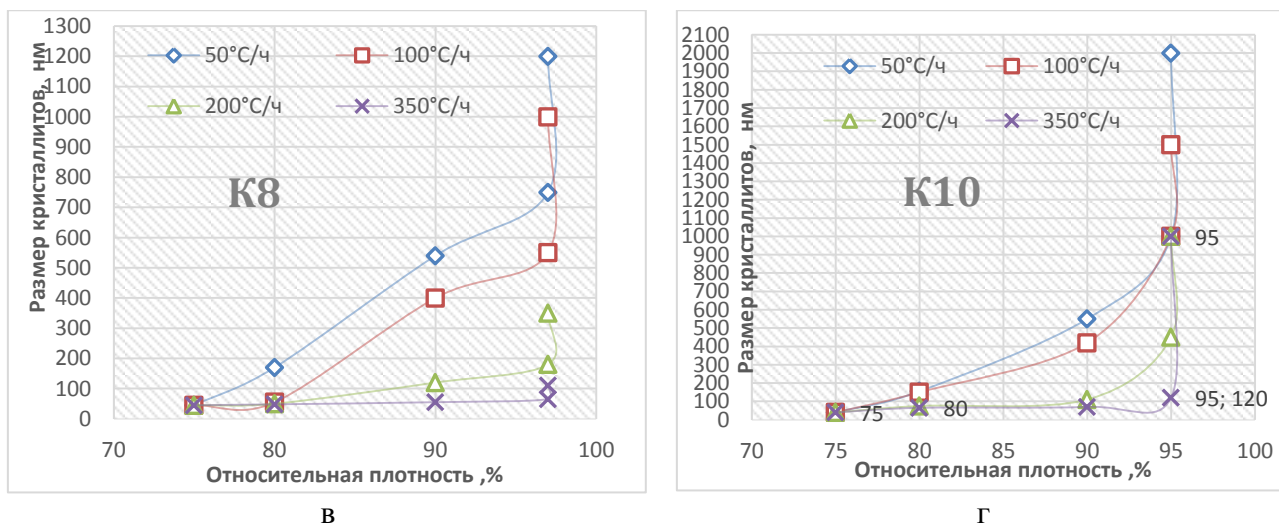


Рисунок 2 - Зависимость размера кристаллитов от относительной плотности образцов пленки, спеченных при различных скоростях нагрева до температуры: а) Т4, $T_{\max} = 1550^{\circ}\text{C}$ б) Т4А, $T_{\max} = 1550^{\circ}\text{C}$; в) К8, до $T = 1600^{\circ}\text{C}$; г) К10 до $T = 1650^{\circ}\text{C}$.

Анализ экспериментальных данных по относительной плотности и предельному размеру кристаллитов показал (рисунок 2), что нагрев со скоростью $350^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ у всех материалов приводит к сохранению предельных размеров кристаллитов до 100 нм. Сохранение наноструктуры у материала состава Т4 наблюдается при относительной плотности 97%, а добавка 1 мол % оксида алюминия активизирует процесс спекания и образцы из материала Т4А спекаются при скорости нагрева $350^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ до 99% относительной плотности. Образцы керамической пленки из полностью стабилизированного К8 диоксида циркония с 8 мол% оксида иттрия при скорости нагрева $350^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ спекаются с наноструктурой до 98% относительной плотности. У материала из полностью стабилизированного диоксида циркония К10 с 10 мол% оксида иттрия при спекании не удается сохранить наноструктуру, размер кристаллитов достигает 1000-2100 нм и при этом достигнута относительная плотность 95% и существует открытая пористость.

В дальнейшем, в результате проведения исследования по отработке режимов спекания с различными скоростями охлаждения выявлено, что скорость охлаждения во время спекания существенно влияет на фазовый состав материала, структуру и проводящие свойства. При охлаждении с высоким темпом кубическая фаза диоксида циркония претерпевает бездиффузионное превращение в кристаллическую фазу, отличающуюся увеличенными параметрами решетки, напряженную Кн. Кубическая фаза дает энергетические центры кристаллизации, влияет на перераспределение стабилизирующего оксида в мелких зернах, приводит к уменьшению размеров кристаллитов. Этот механизм образования устойчивой при температурном применении фазы работает только при соблюдении некоторых условий. Керамика должна быть спечена до максимальной относительной плотности с сохранением наноструктуры. А вот медленное охлаждение со скоростью $(50-150)^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ приводит к формированию в кубической фазе выделений тетрагональной фазы по диффузионному механизму, которые при температурном применении переходят в моноклинную фазу. Это превращение происходит с изменением в объеме и приводит к растрескиванию керамических образцов при циклическом нагреве – охлаждении в области температур эксплуатации керамических деталей до 1200°C .

Результаты исследования фазообразования, механических свойств (K_{1C}) при различных скоростях нагрева и охлаждения образцов керамических пленок толщиной 250 - 270 мкм из порошков различных составов представлены в таблице 7. Анализ результатов проведенных измерений (K_{1C}) коэффициента интенсивности напряжений у образцов, спеченных со скоростью нагрева до $350^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ и скоростью охлаждения до $600^{\circ}\text{C}/\text{ч}$ показал, что наблюдается повышение механических свойств в 1,5 раза по сравнению с K_{1C} у образцов, спеченных с более медленным темпом нагрева и охлаждения (Таблица 7).

Таблица 7 – Свойства спеченных пленок из порошков $ZrO_2-Y_2O_3$.

№	Мар-ка	Свойства порошка		Внагр до Tmax °C/ч	Tmax °C, t, ч	Voхл, °C/ч	Свойства спеченной керамики			
		Фазовый состав, %	ОКР, нм				Фазовый состав, %	ОКР, нм	K _{IC} , 1/2 Мпа ^{3/2}	
1	Т4	М- 8 Т - 92	М-10 Т-35	100	1550 (2ч)	100	М - 39 Т - 45 К - 16		5-6	
							600	М- 32 Т- 49 К - 19		7
							600	Тн-37 Т - 45 К - 19	Тн-27 Т- до100	9-10
2	Т4А	М - 44 Т - 56	М-15 Т-40	100	1550 (2ч)	100	М-42 Т-35 К-23		6	
							600	Тн -23 Т-40 К- 35	Тн-35 Т- 78 К-до 100	7-8
3	К8	К-100	К-45	50	1600 (2ч)	50	К- 100	К 25-30 мкм	2,5-3	
							600	К - 65 К'н- 35	До 100нм	5

Примечание: Т-температура; t-время; Внагр- скорость нагрева; Voхл – скорость охлаждения;
 М- содержание моноклинной фазы, Т- содержание тетрагональной фазы, К - содержание кубической фазы;
 ОКР-область когерентного рассеяния соответствует размеру кристаллитов; K_{IC} – критический коэффициент интенсивности напряжений

Было обнаружено, что охлаждение с высокой скоростью до 600°C/ч после спекания в области (1500-1600)°C существенно повлияло не только на фазовый состав, но и на структуру. Морфология зерен стала неопределенная, границы сглаженные. Зерна состоят из кристаллитов менее 100нм, которые образуют агломераты (Рисунок 3).

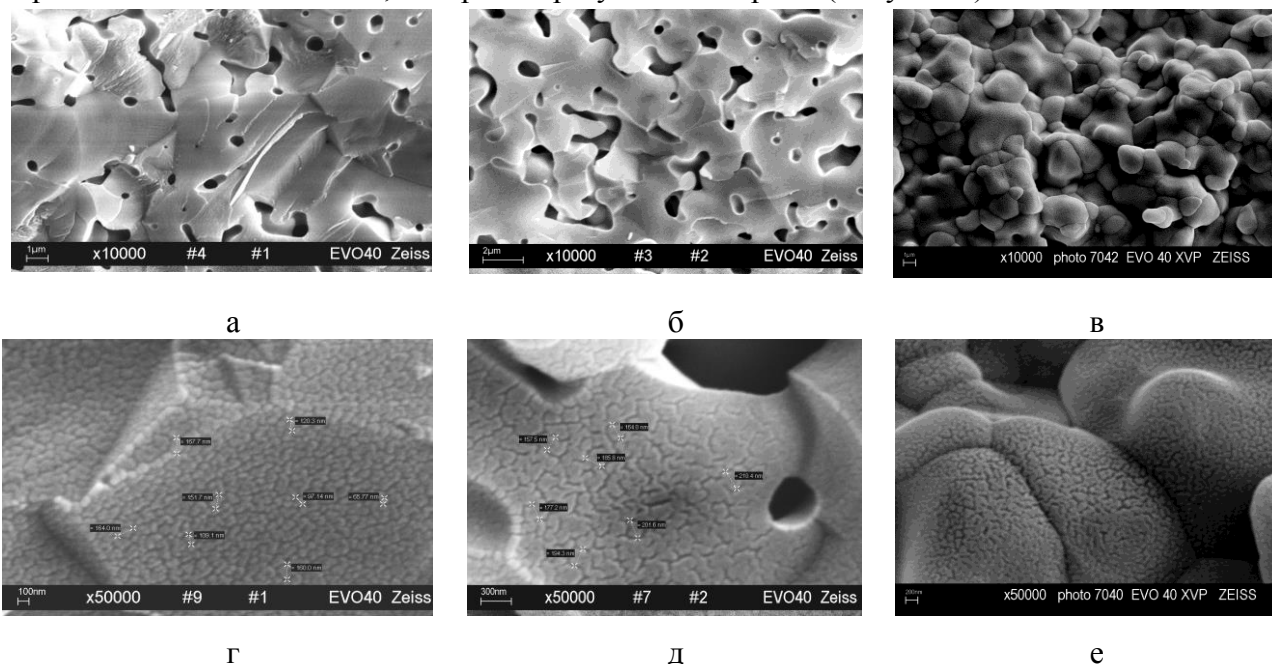


Рисунок 3 – Структура спеченных керамических образцов состава К8 (ZrO_2+8 мол % Y_2O_3), спеченных с различными скоростями охлаждения а), г) - 50°C/ч; б), д) - 150°C/ч; в), е) - 600°C/ч и измеренных при разных увеличениях.

3.2 Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе $ZrO_2-Y_2O_3$ от структуры и фазового состава

Представлены результаты исследования зависимости проводящих свойств (электропроводности) от структуры, фазового и химического состава керамических образцов, полученных методом пленочного литья, спеченных с различной скоростью охлаждения от максимальной температуры (рисунок 4).

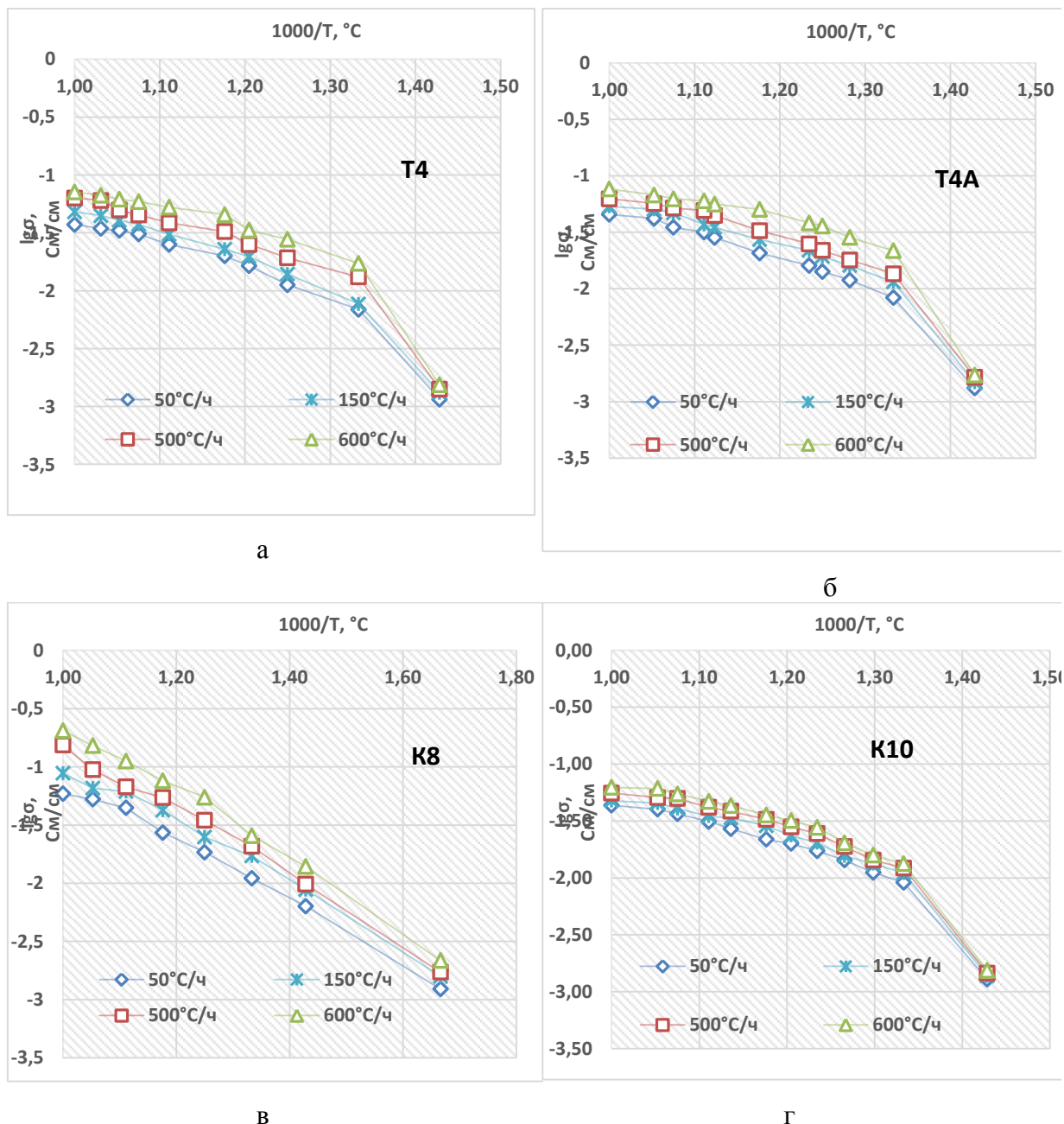


Рисунок 4 – Температурные зависимости электропроводности керамики с содержанием оксида иттрия а) Т4 (4мол %) б) К8 (8мол %), в) К10 (10мол %), спеченной с различными скоростями охлаждения.

Обнаружено существенное влияние химического и фазового состава на температурные зависимости удельного сопротивления керамических образцов из материалов на основе диоксида циркония с различным содержанием Y_2O_3 . Происходит эволюция фазового состава и структуры образцов из материала ЧСДЦ состава Т4 ($ZrO_2-4\text{мол}\% Y_2O_3$) под влиянием скорости охлаждения от максимальной температуры.

Установлено, что для образцов из Т4 до плотного спекания и с сохранением наноструктуры требуется температура спекания - 1550°C. При спекании в фазовом составе у Т4 появляется уже кубическая фаза. Повышение скорости охлаждения от максимальной температуры у образцов из материала Т4 вызывает при спекании полиморфное превращение и образование напряженной, дефектной Тн фазы с увеличенным параметром решетки ($c=5,170\text{\AA}$) по сравнению со стандартной тетрагональной ($c=5,160\text{\AA}$). Повышение дефектности структуры кристаллической решетки при спекании с охлаждением с высокой скоростью приводит к увеличению электропроводности. Сравнение температурных зависимостей электропроводности у образцов из Т4 и Т4А (рисунок 4а, б) позволило сделать вывод, что добавка оксида алюминия у материала на основе ЧСДЦ незначительно, но все же увеличивает электропроводность и уменьшает удельное сопротивление при температуре (рисунок 5). Это происходит благодаря сохранению наноструктуры и повышению содержания кубической кристаллической фазы в структуре спеченной керамики.

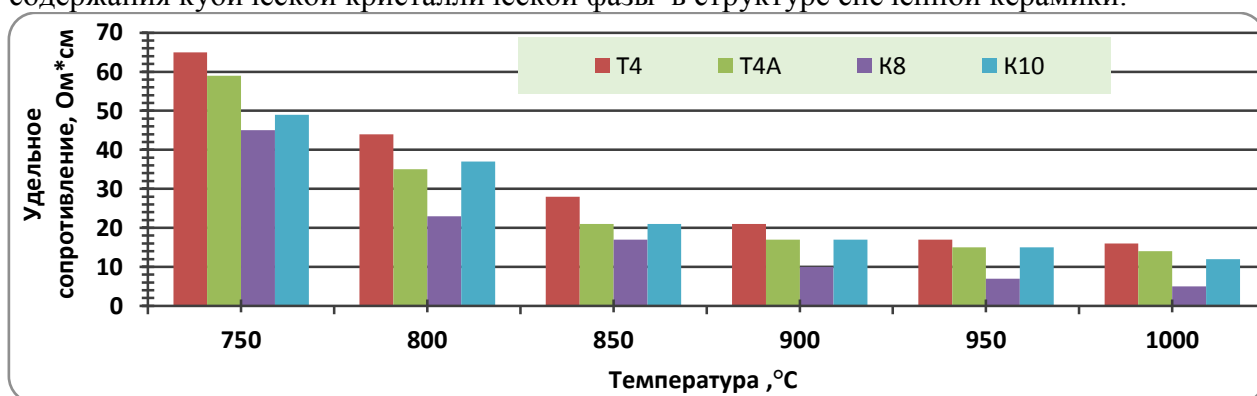


Рисунок 5 – Диаграммы зависимости удельного сопротивления керамических пленок различных составов, спеченных с охлаждением 600° /ч, от температуры испытания.

3.3 Исследование фазовой и структурной устойчивости, проводящих свойств керамики на основе диоксида циркония при длительном температурном воздействии

Представлены результаты по изучению термической стабильности и стойкости к термическому удару материалов в системе $ZrO_2-Y_2O_3$ в зависимости от режима спекания.

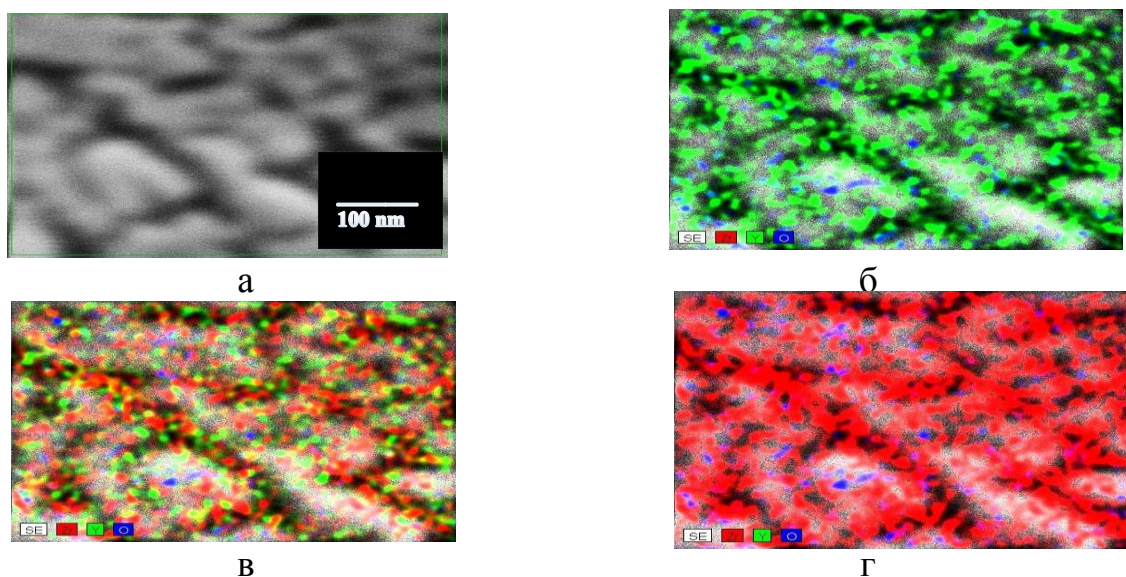
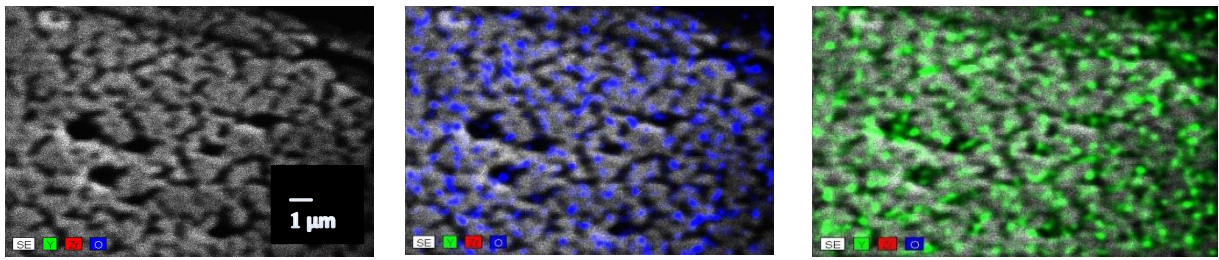


Рисунок 6 - Распределение элементов в сколе : иттрия Y, кислорода O, циркония Zr у наноструктурного материала состава $ZrO_2 + 8 \text{ мол}\% Y_2O_3$, спеченного с темпом нагрева 350°C/ч до 1600°C и охлаждения до 600°C/ч



а

б

в

Рисунок 7 - Распределение элементов в сколе керамики а) : кислорода б), иттрия γ в) в образце материала К8, спеченного с медленным нагревом (50°С/ч) до 1600°С и охлаждением до 50°С/ч.

В результате проведенного исследования выявлено, что сохранение наноструктуры и появление в структуре Кн фазы в керамическом материале на основе $ZrO_2 - Y_2O_3$ позволяет увеличить проводящие свойства. Удельное сопротивление у наноструктурного материала состава К8 при 850°С 13 -16 Ом см, а у материала, спеченного с медленным нагревом и имеющего размер кристаллитов более 2-3 мкм - 32 Ом см. Это изменение свойств можно объяснить различным распределением иттрия.

На рисунках 6, 7 показано распределение элементов на сколе образца, измеренное рентгеноспектральным методом. Сравнение распределения иттрия по объему зерна у образцов К8, спеченных с различными темпами подъема температуры и скорости охлаждения, показало, что у образцов К8-1 сохранилась наноструктура и по границам наноразмерных зерен располагаются ионы иттрия. Предположительно, это и приводит к увеличению вакансий по границам нанозерен, что уменьшает сопротивление границ зерен, и увеличивает проводимость. У образцов из К8-2, медленно спеченного и с меньшей скоростью охлаждения, размер зерна увеличивается более 2-5 мкм и ионы иттрия распределяются уже по объему зерна.

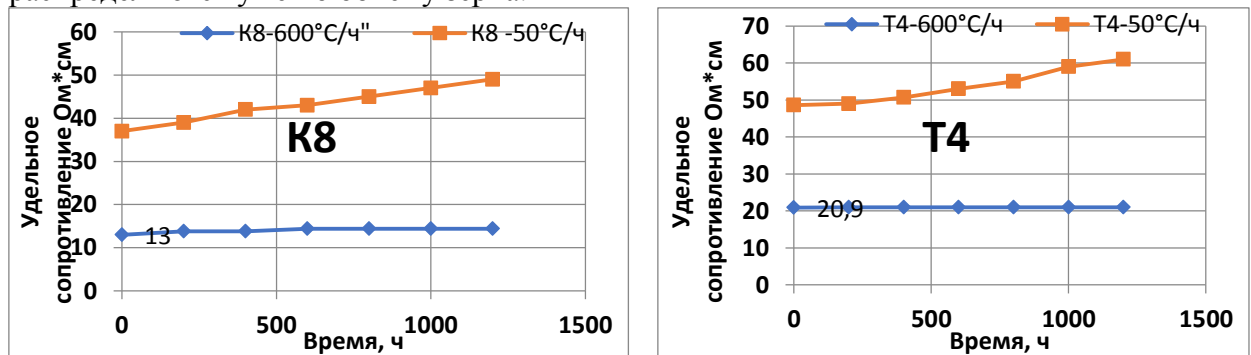


Рисунок 8 – зависимость удельного сопротивления при Т850°С от времени выдержки для образцов из Т4 а) и К8 б).

Результаты измерения удельного сопротивления в зависимости от температуры представлены на рисунках 8. После термоиспытаний у образцов были измерены следующие свойства: фазовый состав, размер кристаллитов, плотность, пористость.

В наноструктурных материалах на основе диоксида циркония наблюдается стабильность фазового состава и проводящих свойств по сравнению с керамикой со макроструктурой, спеченной при медленном нагреве и охлаждении. У образцов, спеченных при медленном темпе нагрева и охлаждения выявили при длительном термо испытании при 850°С с выдержкой до 1200 часов деградацию проводящих свойств, удельное сопротивление увеличилось по сравнению с начальным. Измерения фазового состава показало, что у образцов из Т4 увеличилось содержание моноклинной фазы.

Фазовая и структурная устойчивость образцов с наноструктурой дает сделать вывод о возможности применения разработанных материалов в качестве твердых электролитов в

электрохимических устройствах: датчиках парциального давления кислорода в газах и расплавах металлов, в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ).

3.4 Исследование процессов фазообразования, спекания и формирования термостойкой наноструктуры в системе ZrO_2 - MgO , ZrO_2 - CaO .

Заготовки втулок, тиглей были сформованы из смеси порошков методом ХИП при $P=100$ Мпа и спечены в высокотемпературной электрической печи при температуре $1700^\circ C$ с выдержкой 2 часа, в одну стадию и в две стадии со скоростью охлаждения $600^\circ C/ч$ до $(1400-1000)^\circ C$ и с выдержкой при этой температуре в течение $(2 - 4)$ часов.

При использовании в качестве исходного порошок диоксида циркония, стабилизированного диоксидом кальция после 6 часов помола с размером частиц от 35 до 40 мкм получили при спекании керамические заготовки втулок, сопел и тиглей с открытой пористостью до $(20 - 35)\%$. Это привело к тому, что при испытаниях заготовки после второй теплосмены разрушались (таблица 8, эксперимент 11).

На рисунке 9 представлены результаты полученной открытой пористости заготовок втулок, тиглей и образцов, сформованных ХИП и спеченных из смеси порошков с соотношением 100/0; 20/80; 25/75; 30/70; 40/60; 70/30; 80/20 0/100 соответственно ZrO_2 (CaO) и ZrO_2 (MgO).

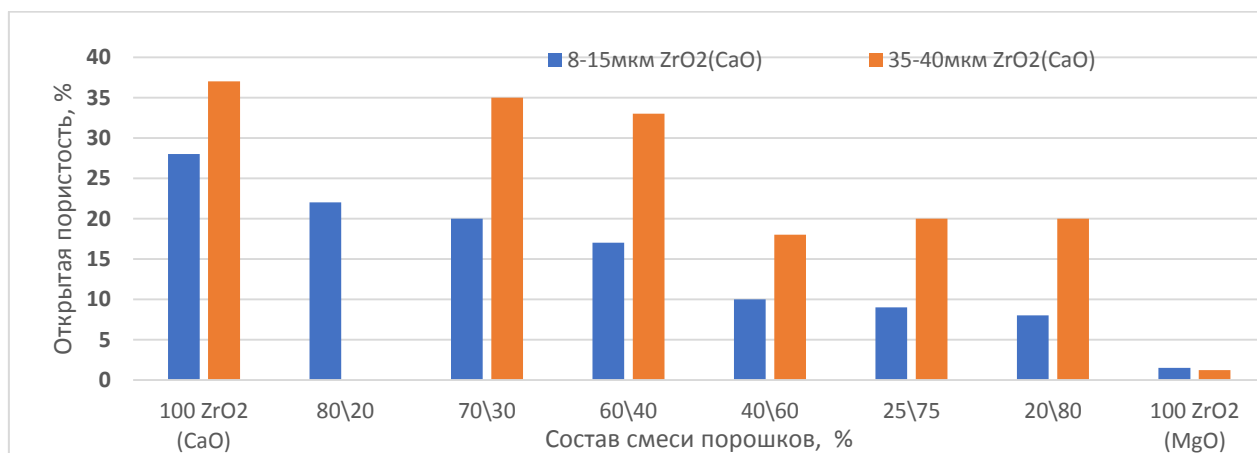


Рисунок 9- Зависимость открытой пористости заготовок тиглей и втулок, спеченных при $1700(2)$ $1400(2)$ от состава смеси порошков ZrO_2 - CaO и ZrO_2 - MgO .

В случае применения в качестве исходного порошка ЧСДЦ - CaO после 16 часов вибропомола при двухстадийном спекании 1700 (2ч) - 1400 (2ч) получили керамические заготовки изделий с открытой пористостью 8 - 10% (рисунок 10). При испытаниях заготовки изделий с такой пористостью показали лучший результат, выдержали до 15 теплосмен $1300^\circ C$ -вода без трещин и разрушения.

Самыми термостойкими, которые выдержали до 15 теплосмен, получились заготовки изделий с соотношением смеси $(25-40)$ мас% ZrO_2 - CaO и имеющего размер частиц от 8 до 15 мкм с $(60-75)$ мас% ZrO_2 - MgO и имеющего размер частиц от 2 до 5 мкм более 75% (рисунок 10, таблица 8, эксперимент 4-6, 13).

Таблица 8- Свойства заготовок тиглей , изготовленных из смеси порошков

№ Эксперимента	Состав смеси ZrO ₂ (CaO) / ZrO ₂ (MgO) %	Режим спекания T _{max} °C,ч	Д ср ЧСДЦ ZrO ₂ (CaO), мкм	Д ср ЧСДЦ ZrO ₂ (MgO), мкм	γ _{каз} г/см ³	Покр, %	Фазовый Состав %	Количество Теплосмен 1300-вода до первой трещины
1	100 ZrO ₂ (CaO)	1700(2ч)- 1400(2)	10-25	-	4,2	28,5	К-55 М-45	3
2	100 ZrO ₂ (CaO)	1700(2ч)-	10-20	2-4	4,45	22,38	К-55 М-45	2
3	60 / 40	1700(2ч)- 1400(2ч)	10-20	2-4	4,72	17,3	К-70 М- 15	5
4	40 / 60	1700(2ч)- 1400(2ч)	10-20	2-4	4,9	12,8	К-70 М- 17 Т-13	15
5	30 / 70	1700(2ч)- 1400(2ч)	10-20	2-4	5,0	9,3	К-65 М- 13 Т-27	15
6	30 / 70	1700(2ч)- 1000(4ч)	10-20	2-4	5,1	10,2	К-65 М- 15 Т-20	14
7	30 / 70	1700(2ч)- 1000(8ч)	10-20	2-4	5,0	13,2	К-65 М- 30 Тр-5	7
8	30/ 70	1700(2ч)-	10-20	2-4	5,0	13,2	К-65 М- 23 Т-12	2
9	40 / 60	1700(2ч)- 1400(2ч)	10-20	2-4	4,92	11,3	К-70 М- 15 Т-15	14
10	25 / 75	1700(2ч)- 1400(2ч)	2-5	2-5	5,2	3,5	К-75 М-25	1
11	40 / 60	1700(2ч)- 1400(2ч)	35-40	2-5	4,4	18,3	К-30 М-70	2
12	40 / 60	1700(2ч)- 1400(2ч)	10-25	6-10	4,8	18,3	К-35 М-65	2
13	25 / 75	1700(2ч)- 1400(2ч)	10-20	2-4	5,0	8,9	К-70 М- 15 Т-15	14
14	100 ZrO ₂ (MgO)	1700(2ч)- 1000(4ч)	10-25	2-4	5,26	3,4	К-68 М- 12 Т- 10	2
15	100 ZrO ₂ (MgO)	1700(2ч)-		2-4	5,60	0,44	К-75 М- 16 Т-9	1

Исследование фазового состава спеченных образцов (рисунок 11) показало, что у термостойких заготовок изделий в фазовом составе добавилась к кубической и моноклинной тетрагональная кристаллическая фаза. Измерения ОКР определили тетрагональную фазу в этих образцах, как наноразмерную (25 – 45) нм.

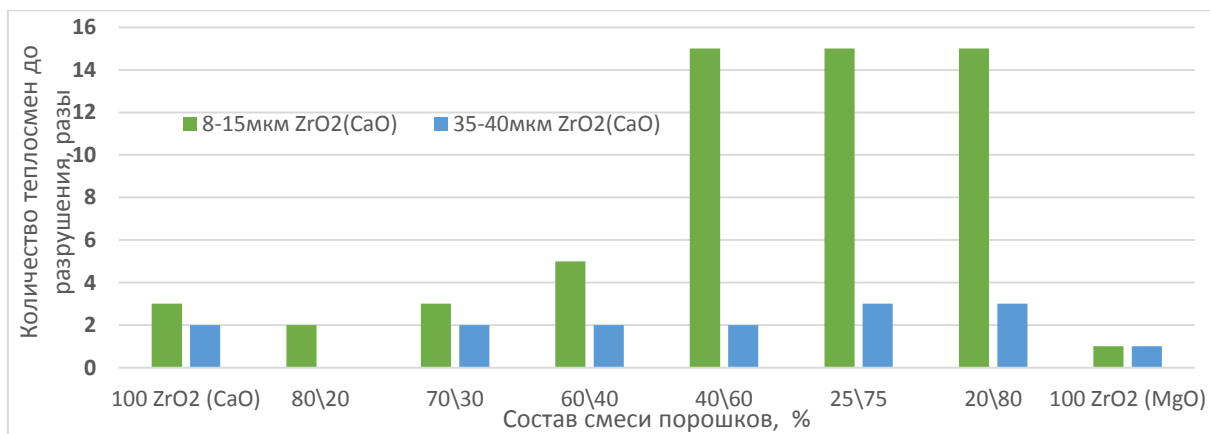


Рисунок 10 - Зависимость количества теплосмен 1300°C - вода без разрушения заготовок втулок, тиглей, спеченных при двухстадийном обжиге T_{max}1700(2) -1400(2) от соотношения смеси порошков ZrO₂ -CaO и ZrO₂-MgO.

Экспериментально установлено, что применение в качестве исходных смеси порошков позволило получить наноструктуру, повышающую термостойкость по сравнению с керамикой с одним стабилизатором оксидом магния или оксидом кальция. С помощью сканирующего электронного микроскопа марки (СЭМ) EVO 40 XVP (Zeiss) с системой рентгеновского микроанализа (РСМА) Quantax 400 (Bruker) проведен анализ наноструктуры, полученной

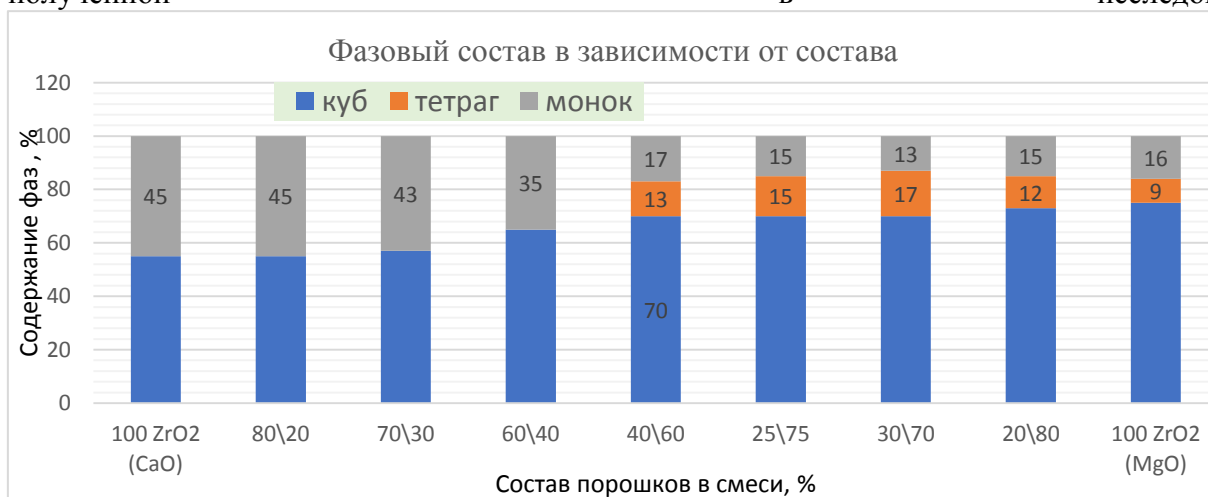
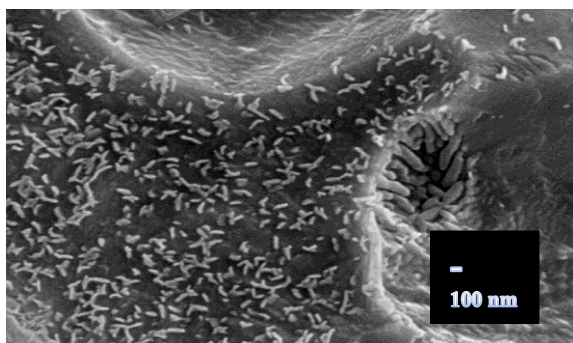


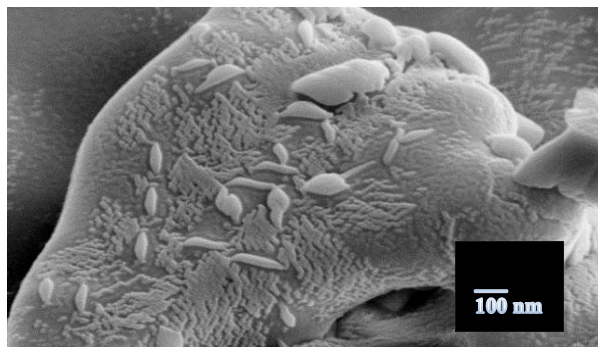
Рисунок 11 - зависимость содержания основных кристаллических фаз от состава спеченных керамических образцов втулок, тиглей при режиме спекания 1700(2ч) -1400(2ч)

Микроструктура агломератов в заготовках изделий состоит из частиц размером ~ 100 нм (рисунок 12). На сколе образца видно, что микроструктура состоит из агломератов, по границам которых располагаются кластерные поры (рисунок 12 б - г). На поверхности агломератов присутствуют линзоподобные образования размером ~ 0,1 – 1,0 мкм, на отдельных участках они объединяются и образуют агломераты в области скопления обнаружены наночастицы размером ~ 100- нм.

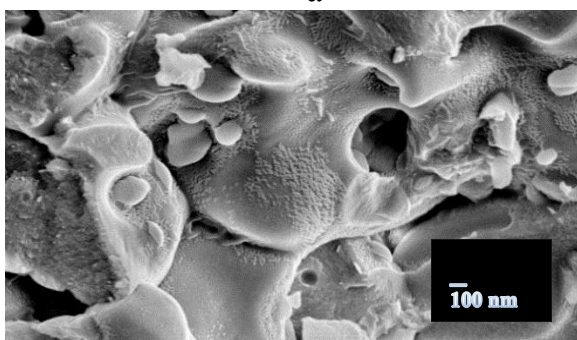
В результате проведенных исследований структурных особенностей керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния, кальция, изготовленных из смеси порошков в различных пропорциях ZrO₂ (CaO) и ZrO₂ (MgO) соответственно: 80/20, 70/30, 60/40, 40/60, 25/75, 30/70, 20/80 выявили, что существует оптимальная структура (рисунок 12), отвечающая за термостойкость при широком применении в контакте с расплавами металлов.



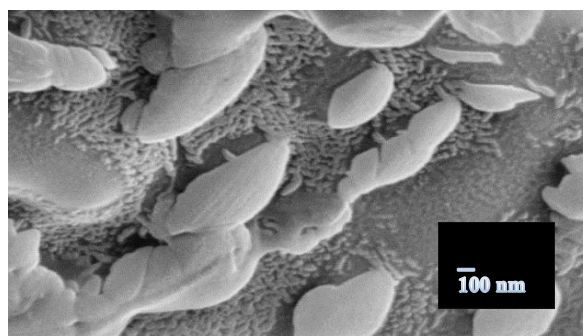
а



б



в



г

Рисунок 12 – Микроструктура керамики из смеси ЧСДЦ - CaO и ЧСДЦ - MgO соответственно: а) 40/60, б) 30/70, в) 25/75, г) 35/65, спеченных при по режиму 1700 (2ч) - 1400 (4ч) со скоростью охлаждения до 600°/ч.

Оптимальная структура это – крупные до (25 - 30) мкм зерна, находящиеся в кубической фазе, состоящие из нанокристаллитов, окруженной зернами моноклинной фазы с наноразмерными (25-35 нм) включениями тетрагональной кристаллической фазы (рисунок 12). При этом изделия из керамики, с такой структурой, выдержавшая максимальное количество теплосмен (14-15) без трещин и разрушения, имели открытую пористость в пределах 8 - 10%.

Экспериментально показано, что керамику с такой оптимальной структурой, термостойкой при нагревании до максимальной температуры (1570-1800)°С со скоростью 17,5°/мин без растрескивания, можно получить из смеси порошков состава (25-40) мас% ЧСДЦ (CaO) и имеющего размер частиц 8 - 15 мкм более 75% с (60-75) мас% ЧСДЦ (MgO) и имеющего размер частиц агломератов в пределах 2-5 мкм более 75%. Термостойкая керамика получена двухстадийным спеканием с высоким темпом охлаждения (600°С/ч).

Установлено, что термостойкая структура на основе диоксида циркония с наноструктурными элементами, полученная двухстадийным спеканием, стабилизированного оксидами магния и кальция, образуется при условии, что содержание кубической фазы составляет более 70%.

Были изготовлены керамические изделия (втулки, тигли, сопла) из смеси порошков ЧСДЦ (CaO) и ЧСДЦ (MgO) 30/70 соответственно отформованы методом ХИП при давлении 100 Мпа и спечены при двухстадийном спекании 1700 (2ч) -1400 (4ч) с охлаждением со скоростью 600°/ч. Эти изделия выдержали испытания в условиях эксплуатации при индукционном нагреве до 1570-1750°С расплавов спецсплавов, платины.

ОСНОВНЫЕ ВЫВОДЫ

1. В результате исследования закономерностей химического синтеза порошков на примере систем $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2 - MgO$ установлены оптимальные свойства исходных порошков, которые является обязательным условием для получения плотной керамики с размерами кристаллитов до 100 нм после спекания: размер кристаллитов до 40 нм; форма частиц сферическая; пикнометрическая плотность не менее 99% от истинной; средний размер агломератов не более (2-3) мкм с содержанием не менее 75%.
2. Установлено, что дополнительная дезагрегация промежуточных продуктов химической реакции (гидроксидов в виде помола с ПАВ в течение 6 часов), проводимая при получении порошков систем $ZrO_2-Y_2O_3$, $ZrO_2 - MgO$ химическим методом осаждения из солей, дает возможность получать минимальные размеры частиц агломератов после обжига и помола (75 % - менее 2 мкм), что позволяет сохранить наноструктуру в керамических материалах на их основе.
3. Анализ экспериментальных данных по спеканию материалов системы $ZrO_2 - Y_2O_3$ из нанокристаллических порошков показал, что темп нагрева до $350^\circ C/ч$ приводит к сохранению в структуре предельных размеров кристаллитов до 100 нм и получению высокой плотности до 98-99 %.
4. Установлено на примере системы $ZrO_2-Y_2O_3$ влияние параметров спекания на процесс фазообразования и получения плотной наноструктуры с размером кристаллитов до 100 нм, позволяющей увеличить проводящие и механические свойства в 1,5 раза по сравнению со свойствами керамики с макроструктурой.
5. Исследовано влияние добавки небольшого количества Al_2O_3 1 мол% к $ZrO_2+4мол\% Y_2O_3$ на стадии химического осаждения. Выявлено, что добавка Al_2O_3 в сохраненной наноструктуре и при повышении дефектности при резком охлаждении влияет на фазовые превращения тетрагональной фазы в кубическую. Увеличение содержания кубической кристаллической фазы при спекании приводит к уменьшению удельного сопротивления (18 Ом*см) по сравнению с керамикой без Al_2O_3 (23 Ом*см) при $850^\circ C$.
6. В результате проведения длительных температурных испытаний при $850^\circ C$ в течение 1200 ч у керамики на основе диоксида циркония с добавкой 4, 8 мол% оксида иттрия, спеченной при высоких темпах нагрева и охлаждения выявлены фазовая устойчивость и стабильность проводящих свойств. При меньших скоростях нагрева и охлаждения при спекании существенно изменяется степень устойчивости фаз при температурном использовании при $850^\circ C$. У керамики на основе диоксида циркония с 4 мол% оксида иттрия тетрагональная фаза частично переходит в моноклинную, что приводит к растрескиванию образцов.
7. Разработан новый термостойкий материал 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.
8. Установлено, что термостойкая структура на основе диоксида циркония с наноструктурными элементами, полученная двухстадийным спеканием в диоксиде циркония, стабилизированного оксидом магния и кальция, образуется при условии, что содержание кубической фазы составляет более 70 %.
9. Применение в качестве метода формования заготовок ХИП позволило получить изделия с оптимальным значением открытой пористости (8-10%) и с термостойкой структурой, которая состоит из зерен, сжимающих друг друга, окруженных пораами кластерного типа, при которой заготовки выдержали максимальное количество до 15 раз без трещин и разрушения теплосмен ($1300^\circ C - вода$).

По тематике диссертационной работы опубликовано 13 статей из которых 9 рекомендованы ВАК РФ, 10 тезисов докладов на конференциях и получено 6 патентов РФ на изобретение.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ И В ПАТЕНТАХ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

- 1 Кораблёва Е.А., Якушкина В.С., Гришин О.С. Викулин В.В., Дьяченко О.П. // Исследование структурных особенностей керамики на основе ЧСДЦ- Y_2O_3 .- Новые огнеупоры, 2004. - №10, – С. 56
- 2 Якушкина В.С., Кораблева Е.А., Саванина Н.Н., Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Алисин В.В. // Влияние технологии спекания на износостойкость керамики из наноструктурных порошков ЧСЦ.- Проблемы машиностроения и надежности машин, 2010.- №1.- С. 89-94
- 3 Викулин В.В., Русин М.Ю., Суздальцев Е.И., Горчакова Л.И., Кораблёва Е.А., Шкарупа М.И. Современные и перспективные керамические материалы производства ФГУП «ОНПП «Технология» - Огнеупоры и техническая керамика. -2009. - №9.- С.29-32.
- 4 Куксенова Л.И., Лаптева В.Г., Алисин В.В., Якушкина В.С., Кораблёва Е.А., Саванина Н.Н. // Исследование изнашивания керамики, полученной из наноструктурных порошков.- Трение и смазка машин и механизмов. – 2009. -№11.- С.42-47.
- 5 Кораблёва Е.А., Русин М.Ю., Саванина Н.Н. // Создание ионопроводящей керамики на основе диоксида циркония для твердооксидных топливных элементов. -Огнеупоры и техническая керамика 2010. - №9.– С. 26-31
- 6 Кораблева Е.А., Русин М.Ю., Саванина Н.Н. // Исследование влияния параметров термообработки на свойства керамического композиционного материала системы $ZrO_2-Al_2O_3$ - Все материалы. - 2012.- №5. - С.57-64
- 7 Кораблева Е.А. Майзик М.А., Саванина Н.Н. // Формирование пленочных структур твердых электролитов - Новые огнеупоры .-2014.-№ 10.- С. 47-50.
- 8 Кораблева Е.А., Анашкина А.А., Харитонов Д.В., Лемешев Д.О. // Особенности создания термостойких наноструктурированных керамических материалов в системе ZrO_2-MgO - Цветные металлы. -2019.- №10. – С. 61-66.
- 9 Кораблева Е.А., Харитонов Д.В., Лемешев Д.О., Пылина А.И. // Возможность получения термостойких структур в керамике на основе ZrO_2 .- Черные металлы.- № 10.- С.55-59.
- 10 Кораблева Е.А., Майзик М.А., Осипова М.Е., Анашкина А.А., Харитонов Д.В., Русин М.Ю. // Способ изготовления термостойкой керамики на основе диоксида циркония.- Патент РФ- № 2728431.- С04В 35/486 - 2.12. 2019
- 11 Кораблева Е.А., Якушкина В.С., Майзик М.А., Осипова М.Е., Русин М.Ю., Саванина Н.Н. // Способ изготовления керамики на основе диоксида циркония.- Патент РФ- №2513973.- С04В 35/486 - 10. 09.2012
- 12 Кораблева Е.А., Якушкина В.С., Саванина Н.Н., Русин М.Ю., Викулин В.В.// // Способ изготовления плотной керамики для твердого электролита. - Патент РФ на изобретение.- № 2382750. С04В 35/486 - 27.02.2010
- 13 Кораблева Е.А. , Якушкина В.С., Некрасов Е.В., Саванина Н.Н., Русин М.Ю. // Электрохимический элемент и способ его изготовления - Патент РФ на изобретение № 2379670. - 27.01.2010.
- 14 Кораблева Е.А., Якушкина В.С., Русин М.Ю., Саванина Н.Н., Некрасов Е.В. // Способ изготовления износостойкой керамики.- Патент РФ № 2411217.- С04В 35/486.- 2009
- 15 Кораблева Е.А., Якушкина В.С., Викулин В.В., Ромашин А.Г., Дьяченко О.П., Гришин О.С. // Способ изготовления керамики на основе диоксида циркония.- Патент РФ №2194028 - С04В 35/486.- 26.02.2001.