

**АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО  
«ОБНИНСКОЕ НАУЧНО-ПРОИЗВОДСТВЕННОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ  
«ТЕХНОЛОГИЯ» ИМЕНИ А.Г. РОМАШИНА»  
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

На правах рукописи



**КОРАБЛЕВА ЕЛЕНА АЛЕКСЕЕВНА**

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

05.17.11 – Технология силикатных тугоплавких неметаллических материалов

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук

**ХАРИТОНОВ Д.В.**

г.ОБНИНСК-2021г.

	ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1	АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	20
1.1	Механизмы ионной проводимости твердых электролитов на основе диоксида циркония	20
1.2	Керамические материалы на основе твёрдых растворов системы $ZrO_2-Y_2O_3$ .	24
1.3	Способы повышения ионной проводимости керамики системы $ZrO_2-Y_2O_3$	28
1.4	Проблемы получения и спекания плотной наноструктуры в керамике из нанокристаллических порошков $ZrO_2$	33
1.5	Керамические материалы на основе твёрдых растворов систем $ZrO_2 - MgO$ , $ZrO_2 - CaO$ . Синтез наноструктурной термостойкой керамики на основе систем $ZrO_2$	43
1.6	Обоснование необходимости дополнительных исследований. Постановка цели и задач исследования	50
ГЛАВА 2	ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ	57
2.1	Оборудование и технология получения нанокристаллических порошков на основе диоксида циркония	57
2.1.1	Измерения дисперсности частиц - гранулометрического состава порошков методом лазерной дифракции	64
2.1.2	Помол и механоактивация порошков	69
2.1.3	Измерение пикнометрической плотности.	71

2.1.4	Определение удельной поверхности по адсорбционным данным (по теории БЭТ)	72
2.1.5	Рентгенографический анализ.	72
2.1.6	Определения размера частиц методом сканирующей электронной микроскопией	74
2.2	Свойства порошков на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, до помола и после.	75
2.3	Помол и измерение свойств порошка диоксида циркония, стабилизированный оксидом кальция	82
2.4	Оборудование и технология получения наноструктурной ионопроводящей керамики из химосаженных порошков	84
2.4.1	Приготовление шликера для пленочного литья из порошков $ZrO_2-Y_2O_3$	84
2.4.2	Пленочное литье на движущуюся подложку	86
2.4.3	Подготовка образцов «сырой» пленки для спекания с сохранением наноструктуры и проведения исследования.	88
2.4.4	Спекание образцов пленки	89
2.4.5	Измерение функциональных и физических свойств спеченных образцов	90
2.4.6	Определение плотности, открытой пористости, водопоглощения образцов после спекания	93
2.4.7	Определение критического коэффициента интенсивности напряжений керамических материалов	93

2.5	Оборудование и технология получения наноструктурной термостойкой керамики из химосаженных порошков на основе ЧСДЦ ( $ZrO_2$ - $MgO$ , $ZrO_2$ - $CaO$ )	94
2.5.1	Приготовление пресспорошка	96
2.5.2	Формование образцов и заготовок изделий методом ХИП.	98
2.5.3	Спекание образцов и заготовок изделий	99
2.5.4	Определение физических и термостойких свойств спеченных образцов	101
ГЛАВА 3	ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ	102
3.1	Исследование процессов фазообразования, формирования плотной наноструктуры при спекании керамики из химосаженных порошков на основе $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ .	102
3.2	Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ от структуры и фазового состава	115
3.3	Исследование фазовой и структурной устойчивости, проводящих свойств керамики на основе диоксида циркония при длительном температурном воздействии	120
3.4	Исследование процессов фазообразования, спекания и формирования термостойкой наноструктуры в системе $ZrO_2$ - $MgO$ , $ZrO_2$ - $CaO$	122
	ВЫВОДЫ	133
	Используемая литература	135
	Приложения	145

## **ВВЕДЕНИЕ**

### **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 [6, 27, 34, 45].

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 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 [39]. 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 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 создание 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 [9, 24, 29, 40].

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

В соответствии с выше изложенным целью работы явилось проведение исследований 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.

В СООТВЕТСТВИИ С ЦЕЛЬЮ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПОСТАВЛЕНЫ 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  $ZrO_2 - Y_2O$  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 к термоудару в расплавах металлов.

НАУЧНАЯ НОВИЗНА полученных результатов заключается в следующем:

1. Установлены оптимальные свойства исходных порошков на основе  $ZrO_2$ , которые является 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 дезагрегация 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°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 термостойкие 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°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  $T_{экспл} = 2000^\circ C$ .

#### ПОЛОЖЕНИЯ, ВЫНОСИМЫЕ НА ЗАЩИТУ

Результаты физико-химического исследования влияния способа получения порошков на плотность, размер кристаллитов и проводящие свойства в системах  $ZrO_2 - Y_2O_3$ .

Экспериментальные данные количественного соотношения кристаллических фаз, размеров кристаллитов, дисперсности химосажденных порошков для спекания наноструктурной керамики с повышенными значениями проводящих в керамике на основе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  и термостойких свойств в керамике на основе  $ZrO_2 - MgO$ ,  $ZrO_2 - CaO$ .

Результаты определения оптимальных свойств нанокристаллических химосажденных порошков системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , необходимых для получения плотной наноструктуры в образцах пленок, полученных пленочным литьем с изостатическим прессованием и спеканием. Процессы фазообразования и получения плотной наноструктуры при спекании керамики на основе  $ZrO_2 - Y_2O_3$ .

Результаты исследования влияния способа спекания на структуру и проводящие свойства керамики на основе  $ZrO_2 - Y_2O_3$ . 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  $ZrO_2 - Y_2O_3$  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 % .

Экспериментальные результаты исследования влияния состава, физических свойств исходных порошков и способа спекания на наноструктуру и термостойкие свойства керамики на основе  $ZrO_2-MgO$ ,  $ZrO_2- CaO$ .

#### АПРОБАЦИЯ РАБОТЫ

Основные результаты диссертации доложены на научно-технических конференциях: XVII Международной научно-технической конференции «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» (г. Обнинск , 2004 г.); III всероссийской конференции по наноматериалам «Нано 2009» (г. Екатеринбург, 2009 г.); 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. Черноголовка, 2013г.); III Всероссийской Конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» , (г. Черноголовка, 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.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ДИССЕРТАЦИИ ОПУБЛИКОВАНЫ В РАБОТАХ И В ПАТЕНТАХ НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

1 Викулин В.В., Якушкина В.С., Кораблёва Е.А., Дьяченко О.П., Мартынов, П.Н. Чернов М.Е. // Исследование зависимости кислородоионной проводимости твёрдых электролитов из  $ZrO_2-Y_2O_3$ , работающих в жидкометаллических теплоносителях от фазового состава и структуры керамики. - Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. Выпуск 4. – Калуга: Издательский дом «Эйдос», 2003. – С.154-159.

2 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

3 Викулин В.В., Якушкина В.С., Кораблёва Е.А., Гришин О.С., Дьяченко О.П., Мартынов П.Н., Чернов М.Е. // Исследование зависимости кислородоионной проводимости твёрдых электролитов из  $ZrO_2-Y_2O_3$ , работающих в жидкометаллических теплоносителях, от химического состава и

свойств. - Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. Выпуск 6. - Калуга: Издательский дом " Эйдос", 2004. – С. 180

4 Викулин В.В., Якушкина В.С., Кораблёва Е.А., Гришин О.С., Дьяченко О.П. // Исследование зависимости ионной проводимости твёрдых электролитов, работающих в расплавах металлов при высоких температурах (1500-1800°), от фазового состава и структуры керамики. - Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. Выпуск 8. – Калуга: Издательский дом «Полиграф-Информ», 2005. – С. 70

5 Викулин В.В., Якушкина В.С., Кораблёва Е.А., Гришин О.С., Дьяченко О.П. // Исследование зависимости ионной проводимости твёрдых электролитов, работающих в расплавах металлов при высоких температурах (1500-1800°), от химического состава и свойств керамики. Труды регионального конкурса научных проектов в области естественных наук. Выпуск 10. – Калуга: Издательский дом «Полиграф-Информ», 2006.-С.80

6 Кораблёва Е.А., Якушкина В.С., Викулин В.В., Русин М.Ю., Саванина Н. Н., Некрасов Е.В. // Исследование возможности получения слоистых структур с газоплотным твердым электролитом на основе  $ZrO_2$  для различных электрохимических устройств. - Тез. докл. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» XIX Международная научно-техническая конференция - г. Обнинск.- 2010. – С .75

7 Кораблёва Е.А., Якушкина В.С., Короткий С.А., Саванина Н.Н. // Изучение влияния условий синтеза наноразмерных порошков диоксида циркония на свойства газоплотной твердоэлектролитной керамики .- Тез. Докл. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» XIX Международная научно-техническая конференция - г. Обнинск .- 2010 .– С. 56

8 Якушкина В.С., Кораблёва Е.А., Викулин В.В., Русин М.Ю., Саванина Н.Н. // Разработка наноструктурной керамики на основе диоксида циркония. -

Третья всероссийская конференция по наноматериалам «Нано 2009»: Тезисы докладов. Екатеринбург. Уральское издательство.- 2009.-С. 808.

9 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

10 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.

11 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.

12 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.

13 Кораблева Е.А., Саванина Н.Н., Русин М.Ю., Викулин В.В. // Исследование процессов фазообразования и формирования плотной микроструктуры керамики на основе диоксида циркония для электрохимических устройств. - III Международная специализированная конференция «Современные керамические материалы. Свойства. Технологии. Применение».- 2011.- С. 23.

14 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.

15 Кораблева Е.А. // Создание ионопроводящей оксидной керамики для электрохимических устройств.- Тезисы докладов Всероссийской Конференции с

международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе», г. Черноголовка – 2013. - С. 23-24.

16 Кораблева Е.А., Саванина Н.Н. // Исследование зависимости проводящих свойств керамики на основе  $ZrO_2$  от структуры и фазового состава. - Тезисы докладов. Третьей Всероссийской Конференции с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» - г. Черноголовка – 2015 - С. 147-148.

17 Кораблева Е.А., Майзик М.А., Саванина Н.Н. //Формирование пленочных структур твердых электролитов. - Новые огнеупоры .- 2014.- № 14.- С. 47 - 50.

18 Кораблева Е.А., Майзик М.А., Саванина Н.Н. // Исследование свойств высокоплотной наноструктурной керамики на основе  $ZrO_2-Y_2O_3$ . - XXI Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» Тез. докл. - 2017. - С. 251-252.

19 Якушкина В.С., Кораблева Е.А., Саванина Н.Н., Короткий С.А., Осипова М.Е., Плясункова Л.А., Бизин И.Н. // Получение высокоплотной керамики из наноразмерных порошков на основе диоксида циркония методом инъекционного формования. - XXI Международная научно-техническая конференция. «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» Тез. докл. - 2017. - С. 283-284

20 Якушкина В.С., Кораблева Е.А., Викулин В.В., Русин М.Ю., Саванина Н.Н. //Разработка и внедрение керамики на основе диоксида циркония для электрохимических устройств. - XXI Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов» - Тез. докл., г. Обнинск.- 2017. - С.13

21 Кораблева Е.А., Анашкина А.А., Харитонов Д.В. // Роль полиморфных превращений в создании функциональной наноструктурной керамики на основе  $ZrO_2$  - XXII Международная научно-техническая конференция «Конструкции и

технологии получения изделий из неметаллических материалов». Тез. докл. г. Обнинск.- 2019 -С.

22 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.

23 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.

24 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.

25 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 на изобретение. №2513973. - С04В 35/486 - 10. 09.2012.

26 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.

27 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. - С04В 35/486.- 27.01.2010.

28 Кораблева Е.А., Якушкина В.С., Русин М.Ю., Саванина Н.Н., Некрасов Е.В. // Способ изготовления износостойкой керамики. Патент РФ на изобретение № 2411217.- С04В 35/486 – 03.11.2009.

29 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.

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

## 1. АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

### 1.1 МЕХАНИЗМЫ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Твердые электролиты представляют собой твердый раствор  $ZrO_2$  с добавками оксидов иттрия, кальция, магния, скандия и других металлов и обладают ионной проводимостью по кислороду. Ионная проводимость обеспечивается наличием в кристаллической решетке носителей тока – ионов или вакансий, которые сами по себе являются точечными дефектами.

Перспективы широкого применения твердых электролитов в электрохимических устройствах (ЭХУ) становятся реальными при создании материалов, выдерживающих условия эксплуатации в качестве датчиков и топливных элементов с сохраняющимся уровнем ионной проводимости, термомеханических свойств в течение длительного времени. В первую очередь для создания материалов с высоким уровнем проводящих свойств необходимо изучить и понять механизм ионной проводимости. Эта глава посвящена анализу литературных данных о механизмах проводимости в твердых электролитах на примере материалов на основе диоксида циркония.

Основные транспортные характеристики твердых электролитов – ионная проводимость и коэффициенты диффузии - определяются, главным образом, двумя факторами: концентрацией носителей и их энергией активации. Концентрацию носителей обычно удается оценить в рамках теории учитывающей образование одиночных дефектов и простейших парных комплексов. В отношении же энергии активации в настоящее время нет единых представлений. Она зависит от множества факторов и далеко не всегда воспроизводится в разных опытах. Это сильно сказывается на величине электропроводности, поскольку она связана с энергией активации экспоненциальной зависимостью [10, 33, 38]. Поэтому результаты разных

авторов по измерению электропроводности твердых электролитов плохо согласуются друг с другом.

В твердых электролитах на основе диоксида циркония высокая электропроводность достигается добавлением оксидов двух- и трехвалентных металлов Ca, Ce, Sc, Y, Mg. Их избыточный заряд компенсируется вакансиями в кислородной подрешетке. В диоксиде циркония добавки играют еще роль стабилизатора кубической флюоритовой структуры, которая в чистом диоксиде циркония устойчива лишь в области высоких температур. Согласно простой ассоциативной теории [9, 38] концентрация свободных вакансий должна непрерывно расти с увеличением концентрации иновалентной примеси: при малых концентрациях – линейно, а при больших, когда вакансии связаны в парные комплексы, – пропорционально  $[M']^{1/2}$ . Однако, на практике с увеличением содержания добавки прекращается рост электропроводности. Максимальная ионная проводимость в твердых электролитах системы  $ZrO_2-Y_2O_3$  во многих работах определен количественно 8-10 мол%  $Y_2O_3$ .

По мнению многих авторов [33, 38] основным фактором, приводящим к уменьшению электропроводности в области высоких концентраций добавок, является концентрационная зависимость энергии активации подвижности вакансий. В области высоких концентраций наблюдается увеличение энергии активации. Существует несколько различных теорий природы возрастания энергии. Первая предложена О Кифом [38]. Согласно этой модели, в твердом электролите вакансии могут перескакивать лишь в узлы, не имеющие других вакансий в качестве ближайших соседей, поскольку кулоновское отталкивание заряженных вакансий должно приводить к существенному возрастанию их энергии. Существует другая теория, что в твердом растворе существуют флуктуации состава и различные концентрации дефектов, которую поддерживал Чеботин В.Н. [38]. Он считал, что из-за флуктуаций плотности дефектов и их взаимодействия существует флуктуация высоты потенциального барьера,

который надо преодолевать носителям, поэтому каждому носителю соответствует определенное значение энергии активации [21, 32, 38].

Элементарная теория проводимости твердых электролитов предполагает однородность дефектной структуры электролитов и применима лишь к монокристаллам. Поликристаллические твердые электролиты, полученные из порошков формованием и спеканием. В этих случаях большую роль в проводимости играют транспортные свойства границ зерен. Проводимость складывается из проводимости зерна и границы. Чем меньше размер зерна, тем больше сопротивление границ зерен, тем меньше суммарная ионная проводимость [10, 38].

Но в наноструктурных материалах эта зависимость не соблюдается. В сегрегациях у наноструктурных материалов возникает вакансионное перенасыщение, которое вызывает неравновесное зернограничное состояние, что приводит к изменению многих свойств материала, в данном случае ионной проводимости. Наноструктурное состояние частиц характеризуется уникальным строением границ частиц, дефектностью границ (вакансионным насыщением). Это влечет за собой высокую химическую активность поверхности частиц. Сохранение наноструктурных элементов в структуре диоксида циркония изменяет свойства твердого электролита по сравнению со свойствами керамики с макроструктурой [13, 16, 29, 30].

Авторы исследования [42] измерили коэффициент диффузии кислорода в нанокристаллической керамике и монокристаллах на основе системы  $ZrO_2$ -  $Y_2O_3$ .

На рисунке 1 представлены результаты измерений коэффициента диффузии  $O_2$  в наноматериалах и монокристаллах одинакового состава  $ZrO_2+9,5$  мол %  $Y_2O_3$ .

Из приведенных данных следует, что нанокристаллическая керамика имеет на 3 порядка выше значение коэффициента диффузии по кислороду, чем у монокристаллов.

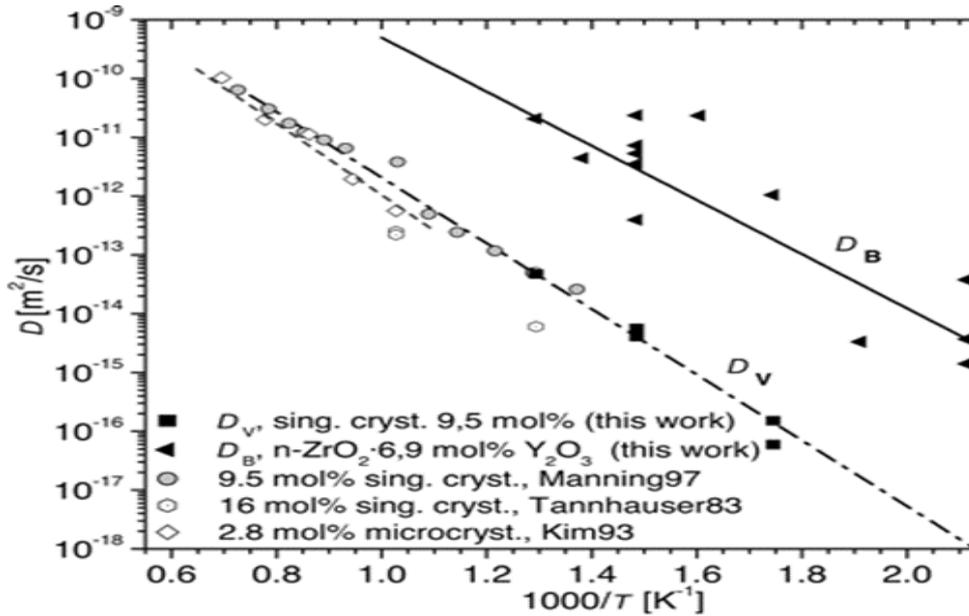


Рисунок 1 – Зависимость диффузии  $O_2$  в керамических образцах от температуры

Фазовые превращения в наноструктурных системах происходят при воздействии температуры и зависят от размера кристаллитов и от состояния границ. Локальное атомное расположение на поверхности может различаться для наночастиц и обычных. Экспериментально установлено существенное отклонение от стехиометрии оксидов в нанокристаллических частицах. У наноразмерных частиц диоксида циркония наблюдается структурная нестабильность. Для материалов, обладающих полиморфизмом найдены неравновесные кристаллические структуры, тетрагональный диоксид циркония под воздействием температуры переходит в кубическую кристаллическую фазу. Сохранение неравновесной фазы после консолидации наночастиц в поликристалл возможно, если размер зерна остается меньше некоторого критического значения, а граничные условия таковы, что неравновесная фаза стабилизируется [2, 4, 24, 27].

Границы зерен – это в поликристаллах поверхности, разделяющие две разориентированные области кристалла, представляют собой тонкий слой (порядка нескольких межатомных расстояний) с искаженным расположением

атомов. Для объяснения различных свойств поликристаллических материалов (скольжения по границам при пластической деформации поликристаллов, ускорения диффузии, рекристаллизации, сегрегации примесей и зарождения новых фаз, плавления по границам, внутреннего трения), обусловленных границами зерен, было предложено несколько моделей границы.

Граница зерен – это аморфная прослойка или предположительно это переходная решетка, модель мест совпадения, дополненная введением в границу совпадающих узлов специфических зернограницных дислокаций. Специальные границы образуются тогда, когда два зерна разориентированы на вполне определенные углы по отношению к кристаллографическим осям поворота, общим для обоих зерен, так что значительное количество атомов оказывается принадлежащим решеткам обоим зерен [38, 40].

В работе [32] проанализированы особенности формирования электропроводящих свойств керамики на основе диоксида циркония с различной степенью пористости и химической чистоты. Наличие пористости и наличие примесей снижает удельную проводимость электролита. Авторы исследования сделали вывод о слабой зависимости электропроводности «чистой» с меньшим содержанием примесей керамики от пористости и от размера зерна. В случае с увеличенным содержанием примесей эффект влияния пористости имеет более выраженный характер: более плотный образец имеет более высокую электропроводность во всем интервале температур.

При моделировании механизма ионной проводимости у наноструктурного диоксида циркония наибольшее развитие получила кластерная модель [34, 38]. Высокая проводимость по кислороду керамики из стабилизированного диоксида циркония в области температур 600-1200°C обусловлена присутствием в решетке кислородных вакансий, концентрация которых существенно превышает равновесную величину для нелегированного материала. Высокая концентрация неравновесных вакансий является следствием

выполнения условий сохранения электронейтральности и при стабилизации диоксида циркония ионами двух- или трехвалентными металлами.

Существует похожая модель, рассматривающая комплекс «вакансия – примесный атом» [21, 72, 78, 82]. Механизм проводимости в этих моделях рассматривается как «двухступенчатый» процесс. Первое - это образование активной вакансии и последующая ее миграция в объеме кристаллита в поле электрического напряжения. Восходящая диффузия ионов – в неоднородном поле механического напряжения на ионы примесей действует сила пропорциональная разности объемов примесного атома и атома решетки. Данный эффект обратим, при снятии внешней нагрузки происходит выравнивание концентрации точечных дефектов по образцу.

У твердых электролитов заметная чувствительность электрических свойств к содержанию примесей. При этом одна и та же примесь может вести себя по-разному, в зависимости от условий получения твердого электролита. Кроме того, получение материалов с наноструктурой заставляет исследовать зависимость фазовых превращений от размера кристаллитов и зерен. Результат влияния размеров нанокристаллитов и их взаимного поведения (наноструктуры) на структурную и фазовую устойчивость при температуре представляет интерес как с фундаментальной точки зрения, так и практический интерес с точки зрения разработки технологии функциональных керамических материалов [25, 33].

Эффект размерной зависимости функциональных свойств керамики на основе твердых растворов диоксида циркония исследовался многими исследователями. Известно, что существует критический размер нанокристаллитов при которых сохраняется полученная неравновесная фаза. Этот критический размер кристаллитов зависит от способа получения порошков и условий консолидации нанокристаллитов при формовании и спекании [1, 59-62, 68 - 69, 77].

Твердые растворы системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$  являются самыми стабильными и достаточно технологичными при длительном температурном применении среди других систем и поэтому материалы этой системы остаются востребованы в качестве твердых электролитов для длительного применения в ЭХУ. А на новом витке развития материаловедения применяя методы нанотехнологии возможно даже в этой хорошо известной системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  получить новые функциональные материалы с повышенными значениями ионной проводимости.

## 1. 2 КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМЫ $ZrO_2 - Y_2O_3$

Ресурс эксплуатации этих материалов в ЭХУ зависит от стабильности физико-механических свойств в процессе эксплуатации, что определяется микроструктурой и фазовым составом этой керамики. Фазовый состав твердых электролитов на основе  $ZrO_2$  в свою очередь определяются содержанием стабилизирующего оксида  $Y_2O_3$ .

Диоксид циркония имеет природное свойство – наличие трех кристаллических модификаций: моноклинной ( $\alpha$ ), тетрагональной ( $\beta$ ) и кубической ( $\gamma$ ), которые при определенных температурах обратимо превращаются одна в другую, а для  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  превращения диоксида циркония  $ZrO_2$  характерно несовпадение температурных интервалов прямого и обратного перехода, т.е. наличие явления гистерезиса (рисунок 2).

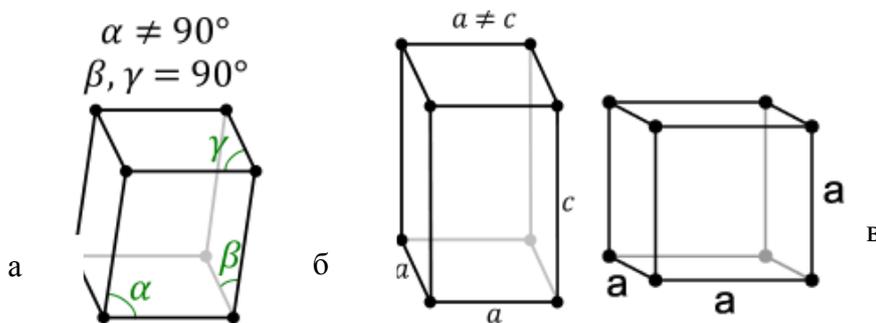


Рисунок 2 - Кристаллические модификации  $ZrO_2$ : а – моноклинная б – тетрагональная; в – кубическая;

Существование гистерезиса объясняется наличием напряжений в структуре, возникающих при объемных изменениях, сопровождающих полиморфное превращение их взаимодействием с остаточными напряжениями, имеющимися в образце.  $ZrO_2(\text{МОН.}) \rightleftharpoons ZrO_2(\text{ТЕТР.}) \rightleftharpoons ZrO_2(\text{КУБ.})$  [33].

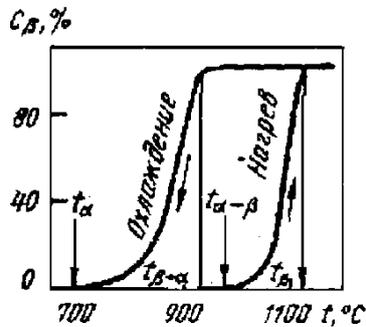


Рисунок 3 - Петля гистерезиса при  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  превращении  $ZrO_2$ .

Наибольшей ионной проводимостью обладает диоксид циркония в кубической кристаллической фазе. Химический, фазовый состав твердых электролитов определяется диаграммой состояния твердых растворов. В ряде работ сформулированы условия образования устойчивых твердых растворов кубической структуры типа флюорита. При стабилизации происходит образование вакансий в кислородной подрешетке, за счет замещения  $Zr^{4+}$  на ионы меньшей валентности  $Y^{3+}$ . Область

устойчивости твердых растворов  $ZrO_2$  с оксидом иттрия представлена на диаграмме состояния  $ZrO_2$  с  $Y_2O_3$  (рисунок 4) [36].

Ионопроводящие материалы системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  по фазовому составу и техническому применению делятся на 3 группы:

- 1 - тетрагональные поликристаллические материалы в международной классификации Y-TZP ;
- 2 - частично-стабилизированные Y-PSZ;
- 3 - полностью стабилизированные Y-FSZ

Первая группа материалов ТСДЦ (Y-TZP) на диаграмме область I (рисунок 4) Эта область соответствует содержанию иттрия 2,5-3 мол%  $Y_2O_3$ .

Керамика этого состава находится в тетрагональной кристаллической модификации с небольшим содержанием моноклинной. Материалы в этой области содержания оксида иттрия обладают высокой прочностью при  $T_{комн.}$   $\sigma_{изг}=1000-2000\text{МПа}$  и вязкостью разрушения  $K1c=10-12\text{МПа м}^{1/2}$  и называются керамической сталью. Для этих материалов механизм повышения прочностных

свойств получил название трансформационного упрочнения, так как повышение прочности достигается за счет аллотропного превращения в  $ZrO_2$

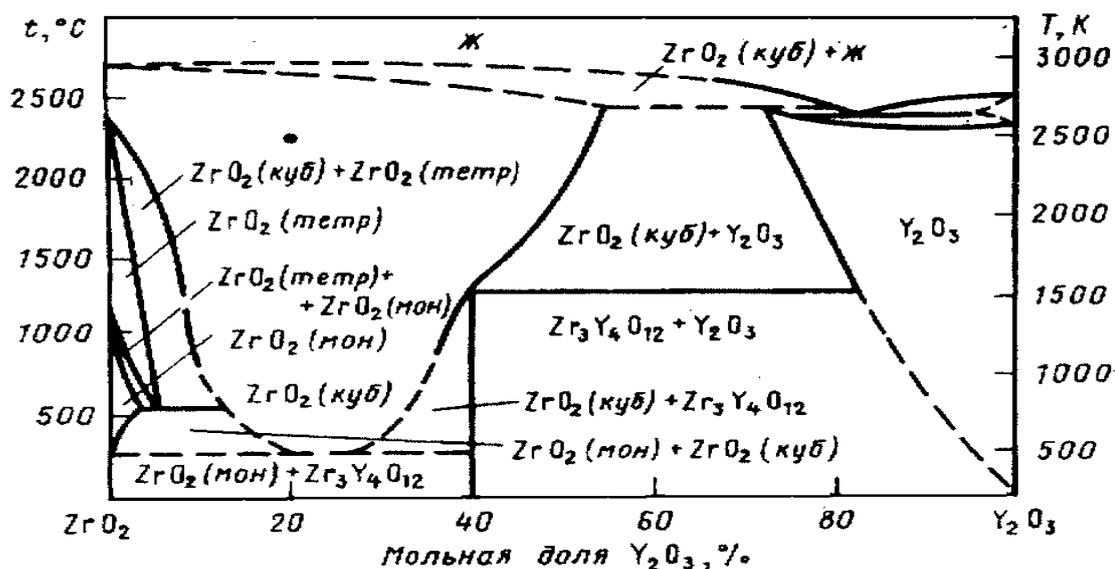


Рисунок 4 - Диаграмма состояния системы  $ZrO_2 - Y_2O_3$

Значительное увеличение механических свойств этих трансформационных-упрочненных материалов обусловлено мартенситным превращением зерен метастабильного тетрагонального  $ZrO_2$  в моноклинный  $ZrO_2$  на вершине распространяющейся трещины с увеличением объема приблизительно на 5,3 % и развитием сдвиговых деформаций [26, 33, 47, 49, 55].

Сложности трансформационного упрочнения связаны с тем, что при высоких температурах тетрагональная фаза выделяется достаточно быстро, отдельные выделения сегрегируют и прочность материала снижается [36, 52, 54]. При низких температурах возникает опасность тетрагонально-моноклинного перехода, который приводит к разрушению материала из-за объемных изменений кристаллической структуры. Высокотемпературные свойства этих материалов существенно зависят от микроструктуры границ зерен. Эти материалы разработаны для низкотемпературного применения ( $25-700^\circ C$ ) [43, 66].

Много работ посвящено получению максимальных механических свойств благодаря трансформационному упрочнению [50, 59, 63], но при длительном применении этих материалов при температурном воздействии эти материалы разрушались в первую очередь по сравнению с материалами с более низкими значениями механических свойств.

Вторая группа материалов на диаграмме область II (см. рисунок 4). Эта область соответствует содержанию иттрия 4-5 мол%  $Y_2O_3$  и называются частично-стабилизированным диоксидом циркония (ЧСДЦ) в международной классификации PSZ.

Керамика этого состава находится в тетрагональной и кубической модификациях, обладает хорошими прочностными при  $T_{комн.}$   $\sigma_{изг} = 550-700$  МПа и вязкостью разрушения  $K_{Ic} = 7-9$  МПа  $m^{1/2}$ . Материалы состава 4-5 мол%  $Y_2O_3$  имеют термостойкость при температурном применении при  $T = 850-900^\circ C$  в режиме включения и выключения (за несколько минут) с быстрым охлаждением до комнатной температуры [58, 64, 68, 59].

Третья группа материалов на диаграмме область III (рисунок 4). Эта область соответствует содержанию иттрия 6-10 мол%  $Y_2O_3$  и называются полностью -стабилизированным диоксидом циркония (СДЦ) в международной классификации FSZ. Оксид иттрия добавляют в вышеперечисленном количестве для стабилизации кубической структуры в  $ZrO_2$ , т.е. для предотвращения тетрагонально-моноклинного перехода. Керамика этого состава находится в кубической модификации и обладает высокими проводящими свойствами, но при этом имеет низкие значения термо механических свойств, при  $T_{комн.}$   $\sigma_{изг} = 150-220$  МПа и вязкость разрушения  $K_{Ic} = 2,0-3$  МПа  $m^{1/2}$  [33, 44, 62, 72].

Большинство научных работ посвящено установлению зависимостей ионной проводимости материалов на основе диоксида циркония от номинальной концентрации стабилизирующих оксидов, размера зерна, фазовых составов [13]. Кроме этого существуют работы по выявлению зависимости неконтролируемых эффектов неидеальности твердых растворов в образцах номинального состава.

В этих исследованиях было обнаружено, что взаимодействие разного рода дефектов кристаллической решетки и свойства твердого тела зависят не только от заданной расчетной концентрации твердых растворов оксидов, вводимых для стабилизации высокотемпературных фаз, но и от степени неидеальности твердых растворов [32]. Эти эффекты проявляются в существенно различных свойствах материалов одинаковых по химическому составу и полученных по одинаковым технологиям. Физико-химические механизмы возникновения различий в свойствах предполагается связаны с различным структурно-пространственным поведением нанокристаллических порошков в процессе их консолидации и спекания, что приводит к большим расхождениям в степени распада и упорядочения твердых растворов.

Анализ результатов исследований в области получения наноструктурных материалов выявил что наибольший интерес в области применения керамики из  $ZrO_2$  в качестве твердого электролита вызывают ЧСДЦ с содержанием  $ZrO_2 - 4$  мол%  $Y_2O_3$  и СДЦ с содержанием  $ZrO_2 - 8$  мол%  $Y_2O_3$ , как самые стабильные материалы при длительном температурном применении.

### 1.3 СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ

#### $ZrO_2 - Y_2O_3$

Анализ современных литературных источников и работ по применению материалов в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  в качестве твердых электролитов для ТОТЭ и сенсоров показал, что применяются материалы всех трех групп из этой системы:

- 1 - тетрагональные поликристаллические материалы в международной классификации (ТСДЦ) Y-TZP ;
- 2 - частично-стабилизированные (ЧСДЦ) Y-PSZ;
- 3 - полностью стабилизированные (СДЦ) Y-FSZ

Давно известен способ повышения проводимости, основанный на получении крупнозернистой структуры, величина электропроводности которой близка к монокристаллу за счет относительно малого вклада зернограничной

составляющей и общего сопротивления такого электролита. Но при этом у крупнозернистых материалов низкие прочностные свойства [40].

В исследовании [20] приведены результаты исследования крупнозернистой керамики, полученной из порошков оксидов. Стабилизацию порошков проводили при высокотемпературном синтезе при 1750°C в течении 5ч эти материалы требовали высокой температуры спекания 1850°C в условиях вакуума. При этом в этой работе исследовали влияние добавки оксида алюминия к диоксиду различной фазовой модификации. Размер зерна в спеченной керамике – 90мкм. Максимум проводимости наблюдался у материала с 7мол%  $Y_2O_3$ .

Твердые электролиты на основе диоксида циркония, стабилизированные в тетрагональной фазе (TZP) [67] или смешанной PSZ (тетрагональной, моноклинной, кубической) с упрочнением за счет мартенситного превращения метастабильной тетрагональной фазы в моноклинную, обладают высокими механическими свойствами, но по электропроводности в 2 - 2,5 раза уступают диоксиду циркония в кубической модификации FSZ. Это также подтверждается результатами работ [72]. Но при этом диоксид циркония в тетрагональной кристаллической фазе керамика и в смешанной фазе применяется в качестве чувствительных элементов для датчиков кислорода и топливных элементов. Это объясняется тем, что материалы в тетрагональной кристаллической фазе обладают высокими термо-механическими свойствами и большей активностью к спеканию до максимальной плотности [4, 12, 76, 77].

Этот факт подтверждается результатами, полученными в экспериментальном исследовании авторами работы [78]. В работе выявлено, что проводимость образцов из нанокристаллических порошков состава  $ZrO_2 + 4$  мол.%  $Y_2O_3$  выше проводимости керамики состава  $ZrO_2 + 8$  мол.%  $Y_2O_3$ . Это можно объяснить различием относительной плотности поликристаллических материалов после спекания образцов. Керамика с 4 мол.% имела плотность

близкую к теоретической, а керамика с 8 мол% относительная плотность составила 84% от теоретической ( $6,02\text{г/см}^3$ ).

В исследованиях [78, 79, 80] проводимость керамического материала  $\text{ZrO}_2 + 3$  мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  имела уровень проводимости кубического  $\text{ZrO}_2 + 10$  мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  по той же самой причине. Образцы ЧСДЦ спекаются до теоретической плотности (99-100% относительная плотность, а образцы СДЦ в кубической фазе - до 95% от теоретической плотности).

Авторы работы [72] из своего экспериментального исследования сделали вывод, что создание керамики из нанокристаллических порошков позволяет спекать материал при меньшей температуре и получать более плотную структуру. Авторы спекли керамику при температуре  $1300^\circ\text{C}$ , но при этом достигли лишь 95% относительной плотности, наблюдали большую внутреннюю пористость и при этом открытая пористость спеченных образцов была 0 %.

В работе [58] представлен обзор значений ионной проводимости свойств при различной стабилизации и при различных температурах у керамики, полученной из нанокристаллических порошков. Эти результаты представлены в таблице 1 .

В исследование [56] авторы получали керамические образцы на основе ЧСДЦ с добавкой небольшого количества оксида алюминия, у которых наблюдали повышение проводящих свойств по сравнению с образцами из ЧСДЦ без добавки оксида алюминия.

Существует различное мнение о влиянии добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на проводимость. В более ранних исследованиях [22] было установлено негативное влияние добавки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на электропроводность керамики состава  $\text{ZrO}_2 + 8$  мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , а в современных исследованиях показано увеличение более чем 4-кратное увеличение проводимости при изменении концентрации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  до 1 мол.% в керамике того же состава.

Таблица 1 – Ионная проводимость керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия с различным содержанием оксида иттрия

Состав материала ZrO <sub>2</sub> +	Удельная проводимость $\delta$ , См/см (удельное сопротивление, Ом*см)							
	Температура, С °	500	600	700	800	850	900	1000
3мол% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7,4 10 <sup>-4</sup> (1351,2)				0,022 (45,5)		
4 мол% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1 10 <sup>-4</sup> 10 <sup>5</sup> (1000)			0,024 (41,6)		
4,5 мол% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		7,410 <sup>-4</sup> (1351)			0,0257 (38,2)	0,037 (27) 0,012 (83,33)	0,012 (83,33) 0,0512 (19,53)	0,023 (43,5) 0,0881 (11,36)
8 мол% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			1,5810 <sup>-3</sup> (632,9)	0,0017	0,022 (45,5) 0,0185 (54,1) 0,050 (20,2) 0,02 (50,2) 0,0131 (75,1)	0,037 (27,2)		0,089 (11,2) 0,154 (6,5)
9 мол% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		4,6 10 <sup>-4</sup> (2017,2)						0,13 (7,8)
10 мол% Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>		1 10 <sup>-3</sup> (1000,2)						

В работах [51, 55, 56, 91-92 ] , направленных на комплексное изучение роли оксида алюминия на проводящие свойства диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия представлено объяснение механизма действия добавки оксида алюминия. Добавка Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 1мол.% приводит к уменьшению проводимости в образцах из порошка с минимальным значением примеси SiO<sub>2</sub>, независимо от количества стабилизирующего оксида иттрия. В тоже время проводимость у керамики системы ZrO<sub>2</sub> - Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> увеличивается с

добавкой оксида алюминия к образцам из порошка с большим значением примеси  $\text{SiO}_2$ . Это объясняется взаимодействием между примесями  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{SiO}_2$ , ведущим к освобождению границы зерна от стеклофазы.

В работах [53, 73, 81, 89] было исследовано влияние добавления 3YSZ -  $\text{ZrO}_2$  (3 моль%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) на электрические и механические свойства 8 YSZ -  $\text{ZrO}_2$  (8 моль%  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ). Результаты измерения электропроводности показали, что при увеличении содержания 3YSZ в образцах из композиционного материала электропроводность при высоких температурах ( $T > 550$  °C) снижается, а при низких температурах ( $T < 550$  °C) увеличивается.

В исследовании [61] объектами исследований были выбраны керамика 4мол% и 9.5мол% YSZ с наноструктурой и с добавкой оксида алюминия до 2 мол%. В результате проведенного исследования выявлено положительное влияние оксида алюминия на проводимость при низких температурах 300-500°C.

В работе [51] добавка  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к ЧСДЦ увеличивает долю кубической модификации, и это приводит к увеличению проводимости.

В исследованиях [40, 44, 76] в результате сохранения наноструктуры в керамике из нанокристаллических порошков произошло повышения проводящих свойств по сравнению с керамикой этого же состава с макроструктурой. Авторы объяснили это увеличением доли кубической фазы в ЧСДЦ. Это произошло за счет активности нанопорошков и уменьшения температуры образования кубической фазы. Ионная проводимость наноструктурной керамики ЧСДЦ до 3мол%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  выше, чем у монокристалла с содержанием 9,5 мол% оксида иттрия при (300-500)°C. Для наноструктурной керамики состава  $\text{ZrO}_2$  - 2 мол%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  в исследовании [67] наблюдали небольшое увеличение проводимости при низких температурах - 500°C.

Все исследователи сходятся на одном, что сохранение наноструктуры изменяет проводящие свойства керамики системы  $\text{ZrO}_2$  -  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , но при этом нет однозначного объяснения насколько стабильна наноструктура при температурном воздействии в случае применения в качестве твердых

электролитов для ЭХУ. Сравнение проводящих свойств возможно при условии получения плотной наноструктуры, устойчивой при температурном воздействии. Необходимо провести исследования, изучающие оптимальные условия формования и спекания с целью получения максимальной плотной наноструктуры.

#### 1.4 ПРОБЛЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ И СПЕКАНИЯ ПЛОТНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ В КЕРАМИКЕ ИЗ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ $ZrO_2$

Структура и физико-механические свойства керамики зависят от свойств исходных порошков. Строение порошков оксидов на различных стадиях их подготовки определяется строением предыдущей твердой фазы, при этом наследуются не только форма, размер частиц и агрегатов порошка, но иногда и элементы кристаллической решетки, особенно в тех случаях, когда фазы совпадают по типу сингонии. Наследование строения твердых фаз может проявляться на нескольких последовательных стадиях многоступенчатого процесса получения порошков оксидов [9, 26, 27, 29, 30].

Получение наночастиц диоксида циркония методом химического осаждения из растворов солей относится к способам осаждения твердой фазы в растворах. Существуют общие закономерности образования наночастиц в жидких средах. Этот процесс зависит от множества факторов: состава и свойств исходных веществ, способа удаления жидкой фазы от твердого осадка, используемого оборудования и режимов его работы [33, 40].

Основой получения плотной наноструктурной керамики являются исследование влияния технологических факторов процесса химического осаждения с целью снижения степени агломерации и получения порошков с высокой активностью к спеканию, регулируемые дисперсностью и формой частиц, гомогенностью, необходимым фазовым составом.

К основным стадиям технологии получения нанопорошков осаждением в водных растворах относятся:

- получение растворов;
- осаждение в насыщенных , разбавленных растворах;
- дегидратация - отделение жидкой фазы от осадка;
- сушка порошка;
- дезагрегация;
- термообработка для перевода гидроксидов в оксиды;
- помол с целью уменьшения агрегации наночастиц .

Твердые нанодисперсные системы по сравнению с обычными порошками обладают рядом существенных специфических свойств: адгезионной и аутогезионной активностью, склонностью к агрегированию.

Причиной этого является проявление меж- и внутрочастичных сил взаимодействия между наночастицами: сил химической природы, молекулярных сил, ионно- электрических, магнитных сил и сил механического сцепления. Проявление указанных сил может вызвать следующие механизмы связывания между наночастицами:

1. Образование твердых мостиков между частицами вследствие действия следующих факторов : химических реакций, диффузий молекул на участке контакта, кристаллизации растворенных веществ.

2. Взаимодействие между частицами в результате проявления химических связей, молекулярных сил притяжения (силы Ван-дер-Ваальса), электростатических и магнитных сил.

3. Соединение за счет связующего (адгезионные и когезионные мостики связующего).

4. Механические связи зацепления между частицами.

Преимущественное проявление того или иного из указанных факторов или механизмов взаимодействия наночастиц порошка зависит от их физико-

химических свойств (состава, морфологии и состояния поверхности частиц) [2, 4, 16, 19, 59, 69].

В исследовании [16] было выявлено, что формирование частиц, образование центров кристаллизации в многокомпонентной системе происходит иначе, так как различна скорость осаждения солей циркония, иттрия. Реакция осаждения гидроксидов из растворов солей наиболее полно и с получением менее агломерированных частиц у хлористых солей циркония и иттрия происходит в районе рН 9,4-9,8, а у солей алюминия - рН 8. Поэтому проведение совместного осаждения приводит к большей агломерации частиц осажденных гидроксидов, а затем и оксидов при дальнейшей термообработке. Присутствие в наноразмерном порошке агломератов и агрегатов приводит к неоднородности структуры консолидированного материала.

Для получения плотной керамики из нанокристаллических порошков требуется механическая активация исходных порошков системы  $ZrO_2$ - $Me_nO_m$  [1, 7, 19]. Механическая обработка порошков дает энергию для фазового превращения, которое способствующее плотному спеканию керамики в объемный материал. Важным фактором, осложняющим спекание плотной структуры из химосажденных порошков является высокая агломерированность нанокристаллических частиц.

Существует способы получения плотной наноструктуры в керамике – уменьшения агломерации порошков путем изменения параметров осаждения из растворов солей, отвечающих за дисперсность получаемых частиц гидроксидов и оксидов: рН среды, температура проведения осаждения, мольное соотношение реагентов, скорость подачи реагентов, способ отделения твердой фазы от жидкой [9, 22, 24-26, 77].

В исследовании [69] проблема уменьшения агломерации химосажденных наноструктурных порошков диоксида циркония стабилизированного, оксидом иттрия была решена добавкой поверхностно-активного вещества (полиэтиленгликоль) на стадии получения гидроксидов циркония и иттрия.

Снижение степени агломерации привело к увеличению содержания тетрагональной кристаллической фазы, чем в порошке полученного без ПАВ.

В исследовании [49] сохранение наноструктуры достигнуто за счет получения неагломерированных частиц путем низкой скоростью осадителя (ниже 5мл/мин). Ультрадисперсный порошок  $ZrO_2 - 3 \text{ мол}\% Y_2O_3$  был получен химическим методом осаждения из растворов солей с низкой регулируемой скоростью подачи осадителя ( $NH_4HCO_3$ ) с размером кристаллитов менее 20нм при температуре обжига  $1200^\circ C$  и в керамике достигнута 97% относительной плотности при низкой температуре спекания  $1450^\circ C$ .

Сохранение наноструктуры возможно с применением полиморфного превращения одной кристаллической фазы в другую при спекании. В исследовании [66] сохранение наноструктуры в высокоплотной керамике на основе диоксида циркония стало возможным при использовании порошка (размер частиц менее 20 нм) в моноклинной кристаллической фазе, полученного методом золь-гель методом. Уплотнение порошков достигли методом псевдо изостатического формования при давлении 1 Гпа. При этом образцы были спечены до 99,5% относительной плотности при температуре  $853^\circ C$ . Спекание за счет полиморфного превращения при спекании под давлением, при котором моноклинная фаза переходит в тетрагональную фазу с микроструктурой менее 0,18 мкм без микро растрескивания.

Еще известен способ получения не агломерированных порошков или получение порошков с «мягкими» агломератами - проведение механической активации различными способами на разных стадиях получения порошков.

При механической обработке в шаровой мельнице порошковой системы  $ZrO_2(Me_xO_y)$ , по мнению авторов [7], существует критическое состояние, с достижением которого происходит ее разделение на две самостоятельные подсистемы, отличающиеся по размерам и состоянию частиц. При спекании механо активированных порошков, на стадии нагрева формируется каркасная

структура из стержневых элементов, состоящая из наночастиц, которая уплотняется на стадии изотермической выдержке при спекании.

По мнению других авторов [46], добавка небольшого количества кубической кристаллической фазы в наноразмерном состоянии при спекании является необходимым условием для получения плотной наноструктуры в материале из механически активированных в планетарной мельнице порошков диоксида циркония в тетрагонально-моноклинной кристаллической фазе.

Известно, что при длительном температурном использовании у материалов на основе ЧСДЦ (рисунок 3, участок диаграммы 3-4 мол.%  $Y_2O_3$ ) наблюдается процесс старения, связанный с фазовым переходом тетрагональной фазы в моноклинную, приводящим к разупрочнению керамики.

В работах [71] показано, что на воздухе прочность ЧСДЦ в диапазоне 200-400°C снижается во времени. Это вызвано действием влаги из воздуха, вызывающей переход тетрагональной модификации  $ZrO_2$  в моноклинную, который сопровождается образованием трещин на поверхности. А в работах [76, 79] у высокопрочного ЧСДЦ при длительном температурном воздействии в области температур 100-1200° С происходила потеря прочности со временем. При этом возрастает количество моноклинной фазы, образовавшейся в результате термоиспытаний.

Авторы работы [84] выявили следующий механизм деградации ЧСДЦ - старение этих материалов в присутствии воды приводит к адсорбции молекул воды на поверхности частиц и образованию гидроксильных групп, взаимодействие которых с кислородными вакансиями уменьшает концентрацию последних, что способствует тетрагональному моноклинному переходу. Авторы работы [83] деградацию ЧСДЦ под воздействием температуры в присутствии воды объясняют гидратацией ионов Y с образованием гидроксида иттрия  $Y(OH)_3$

Анализ литературных источников [80, 84, 85] выявил пути решения проблемы деградации керамики на ЧСДЦ. Добавка оксида алюминия в небольших количествах к керамики системы  $ZrO_2-Y_2O_3$  увеличивает

устойчивость к фазовым и структурным изменениям, вызванных гидротермальными старением.

Этот же эффект получили исследователи при введении оксида алюминия  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к керамике на основе тетрагональной фазы [72]. Результаты сравнительных исследований плотноспеченной керамики состава 3Y-TZP и ATZ (90 %  $\text{ZrO}_2$ -10 %  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), с наноструктурой до 150 нм и с макроструктурой (более 2 мкм) позволили сделать вывод, что не наблюдали различий в механических свойствах ( $K_{1c}$ , сизг). Но при этом у керамики с наноструктурой наблюдали фазовую и структурную стабильность при воздействии низких температур (до 180-260°C) в гидротермальных условиях по сравнению с керамикой с макроструктурой.

Авторы исследования [49] экспериментально получили, что добавление  $\text{CeO}_2$  или  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к Y-TZP делает невозможным t-m преобразование. Результаты исследования показали, что добавки  $\text{CeO}_2$  сверх 10% веса к керамике 3Y-ZrO<sub>2</sub> и 4Y-ZrO<sub>2</sub> привели к устойчивости тетрагональной фазы, не наблюдали образование моноклинной кристаллической фазы после спекания.

В работах [86, 89-92] добавка к диоксиду циркония оксида  $\text{Al}_2\text{O}_3$  уменьшила возможность тетрагонально-моноклинного перехода в спеченной керамике, но не полностью прекращала полиморфное преобразование. Результаты другого исследования [51] показали, что добавление 1,2–3,5 мас %  $\text{Al}_2\text{O}_3$  к керамике на основе диоксида циркония ЧСДЦ увеличивало фазовую устойчивость при температурном применении.

В работе [73] при создании дисперсионно-упрочненной керамики на основе полностью стабилизированного диоксида циркония (СДЦ) добавка оксида алюминия в материал, состава  $\text{ZrO}_2$  -10 мол.%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  сделала его более прочным в интервале температур 20 - 1000° С, по сравнению с материалом без оксида алюминия.

Другим способом решения проблемы деградации керамики на основе  $\text{ZrO}_2$  – получение плотной наноструктуры путем снижению внутри- и межагломератной пористости на стадии формования. В качестве таких способов

формования применяют изостатическое прессование, пленочное литье, ультразвуковое прессование. В исследовании для уменьшения внутри- и межагломератной пористости использовали вибрационную обработку жидких шликеров [10, 22, 24 35]. При формовании сырых заготовок применяют изостатическое формование - очень эффективный способ получения однородных по объему заготовок [88]. Важным средством для получения плотной керамики является применение способа уплотнения - пленочное литье с изостатическим прессованием, при которых можно получать плотные с равномерной пористостью заготовки [89].

Сложность и взаимосвязанность процессов протекающих при спекании нанокристаллических порошков, обуславливают необходимость определения максимально допустимой скорости уплотнения на каждом этапе спекания. Сохранение наноструктуры зависит от скорости нагрева до максимальной температуры при которой происходит максимальное уплотнение и от скорости охлаждения после спекания [90]. Общее представление об обычных методах спекания образцов можно найти в литературе, так же как о влиянии режима спекания на конечный размер зерна и конечную плотность.

Специфическая задача спекания керамических материалов из нанокристаллических порошков - сохранение наноструктуры, предотвращение укрупнения кристаллитов во время спекания формованных образцов. Для спекания нанокристаллических порошков применяют обычные способы спекания и специальные. Спекание заготовок, полученных из нанопорошка, ограничено невозможностью использовать высокие температуры. Повышение температуры спекания приводит к уменьшению пористости, но с другой стороны ведет и к росту зерна. Проблему уплотнения с сохранением наноструктуры возможно решить с применением методов активации, позволяющих добиваться получения низкой пористости изделий при более низких температурах спекания:

- применение высокоскоростного микроволнового нагрева [39];
- ступенчатое контролируемое спекание;

- плазмоактивированное спекание;
- горячее прессование или спекание под давлением.

Горячее прессование, магнито- импульсное прессование, СВЧ-спекание, микроволновое спекание - методы позволяющие сохранить наноструктуру и получать высокоплотные компактные материалы. Но эти методы сложно применять к материалам на основе диоксида циркония, обладающего природным обратным полиморфизмом. Получаются высокоплотные наноструктурные материалы, но не обладающие фазовой и структурной стабильностью при длительном температурном применении [35, 76].

Для материалов на основе диоксида циркония перспективно проведения спекания с резким охлаждением в области кубической фазы, что существенно влияет на фазовый состав материала. При быстром охлаждении кубическая диоксида циркония претерпевает бездиффузионное превращение, отличающееся большим количеством растворенного  $Y_2O_3$  и низкой степенью тетрагональности. Медленное охлаждение приводит к формированию кубической фазы выделений тетрагональной фазы по диффузионному механизму [60]

В последнее десятилетие были опубликованы работы, в которых сообщалось, что провоцируя эвтектоидный распад кубической фазы внутри зерен материала, удастся повысить прочность, термостойкость, вязкость разрушения керамики из диоксида циркония [61]. Но при этом нет исследований, в которых было проанализировано как образование новых фаз влияет на проводящие свойства и на поведение этой керамики при длительном температурном воздействии.

Известная проблема деградации ЧСДЦ при температурном воздействии авторы исследования [54] решили получением наноструктуры в кубических зернах за счет определенного режима спекания. При  $1200^\circ C$  в течение 50 часов в структуре керамического материала были обнаружены выделения наноразмерных тетрагональных включений в зернах кубической фазы. Авторы заметили, что прочность ЧСДЦ при этом повысилась в 2-3 раза, а

термостойкость возросла на порядок. Этот эффект был объяснен эвтектоидным распадом твердого раствора оксида иттрия в диоксиде циркония.

В другом исследовании были изучены выделения наноразмерных линзоподобных кристаллитов тетрагональной кристаллической фазы  $ZrO_2$  [42 - 46]. Было показано, что эти выделения являются когерентными и должны способствовать росту эластичности материала. Когерентные выделения тетрагональной фазы имели размеры  $< 2 \cdot 10^{-7}$  м и при этом при охлаждении не переходили в моноклинную, так как они находились в частицах кубической фазы и она препятствовала этому превращению.

Механизм упрочнения керамики из  $ZrO_2$  за счет эвтектоидного распада твердых растворов не выяснен до настоящего времени. Одни исследователи считают [45], что при длительных выдержках при температуре ниже температуры устойчивости кубической фазы происходит выделение тетрагонального  $ZrO_2$  не только на границах зерен, но и внутри них. При этом должно соблюдаться условие, что скорость охлаждения спеченной керамики должна быть достаточно высока, а температура изотермической выдержки ниже температуры при которой происходит интенсивный рост зерен тетрагональной фазы. При этом условии размер тетрагональных включений будет ниже критического и переход тетрагональных включений в моноклинную станет термодинамически невозможным [43, 46].

Существует другое мнение исследователей по этому механизму [47]. Керамические материалы получают спеканием в области кубической кристаллической модификации и подвергаются выдержке (старению) при температурах, соответствующих устойчивости тетрагональной модификации. Мельчайшие линзоподобные наноразмерные выделения тетрагональной модификации в матрице кубической способствуют перенасыщению материала дефектами типа включений, границ и дислокаций. Это явление по существу аналогично явлению повышения прочности в стареющих дисперсионно-упрочненных сплавах, т.е. дисперсионному твердению. Параметры решетки

тетрагональных линзоподобных зерен отличаются от параметров тетрагональной фазы и называются  $t'$ -фазой. ЧСДЦ с  $t'$ -фазой обладают повышенными значениями стойкости к термоудару, вязкости разрушения (до  $15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{-1/2}$ ). Микроструктурой материала с  $t'$ -фазой можно управлять в зависимости от его назначения, контролируя относительное содержание фаз, их структуру и размеры выделений  $t'$ -фазы [14, 15, 67, 68 ].

Большое влияние на термомеханические свойства оказывает термическая предистория спекания керамики на основе диоксида циркония.

Авторами [69] было проведено исследование по спеканию образцов изготовленных из коммерчески выпускаемых порошков изостатическим прессованием при  $400 \text{ МПа}$  при  $1973\text{K}$ ,  $1673\text{K}$ . Нагрев до максимальной температуре проводили за  $10 \text{ ч}$ , выдержка при  $T_{\text{мах}}$   $3 \text{ часа}$ , охлаждение - до  $1673 \text{ K}$  за  $3 \text{ часа}$  и далее до комнатной температуры за  $10 \text{ часов}$ . Проводимость у образцов с медленным охлаждением была меньше проводимости, чем у образцов, полученных с быстрым охлаждением. Авторы объясняли этот эффект изменением состояния примесей на границах зерен при медленном охлаждении или при отжиге, что повлияло на уменьшение проводящих свойств за счет примесей, выпавших по границам зерен.

В работе [84] применение нанокристаллических порошков ЧСДЦ в качестве исходных позволяет получать керамику с увеличенным содержанием кубической кристаллической фазы уже при  $1000\text{-}1100^\circ \text{ C}$ , что повышает проводимость ЧСДЦ материалов до уровня, необходимого для применения в ТОТЭ в качестве твердого электролита.

В другом исследовании [71] было проведено исследование процесса двухстадийного спекания и его влияния на микроструктуру корундовой и циркониевой керамики. Порошковые компакты из  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного  $3\text{mol\% Y}_2\text{O}_3$ , были получены холодным изостатическим методом и спечены при различных температурных режимах. Установлено, что метод двухстадийного

спекания не вызывает значительного уменьшения конечного размера зерна в циркониевой керамике.

В исследовании [7] были получены наноструктуры в керамике на основе диоксида циркония благодаря применению в качестве исходных наноразмерных порошков с минимальной степенью агломерированности и правильно выбранному режиму спекания.

Сохранение метастабильных высокотемпературных фаз тетрагональной и кубической возможно следующими способами:

- применение в качестве исходных наноразмерных неагломерированных порошков диоксида циркония. Метод получения наноразмерных порошков заключается в синтезе гидроксидов и последующей термообработке для получения оксидных нанопорошков. Преимуществом этого метода является возможность получения наноразмерных порошков узкого фракционного состава и с малым содержанием примесей.

Известны способы повышения проводящих свойств:

- применение метода дополнительного легирования добавкой нанокристаллического оксида алюминия;

- получение материала с высокой относительной плотностью и гомогенной наноструктурой.

В многочисленных публикациях исследованы способы получения наноструктуры в системе  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  путем спекания с высоким темпом нагрева и охлаждения, но при этом нет ответа насколько полученная наноструктура фазоустойчива и как влияет на проводящие свойства керамических материалов.

## 1.5 КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ТВЁРДЫХ РАСТВОРОВ СИСТЕМ $ZrO_2$ – $MgO$ , $ZrO_2$ - $CaO$ . СИНТЕЗ НАНОСТРУКТУРНОЙ ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$

Широкое применение керамических материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного магния, кальция в металлургии обусловлено уникальным сочетанием эксплуатационных свойств: низкой теплопроводностью,

стекло-, шлако- и металло- устойчивостью в вакууме, в окислительной и восстановительной атмосферах. Огнеупорные материалы на основе системы  $ZrO_2 - MgO$  применяются в сталеплавильном производстве для разливочных и стопорных систем линий непрерывной разливки стали. Дозаторы из диоксида циркония по сравнению с корундовыми имеют меньшую скорость износа. На рисунке представлена диаграмма состояния системы  $ZrO_2 - MgO$  [3, 8, 28, 37].

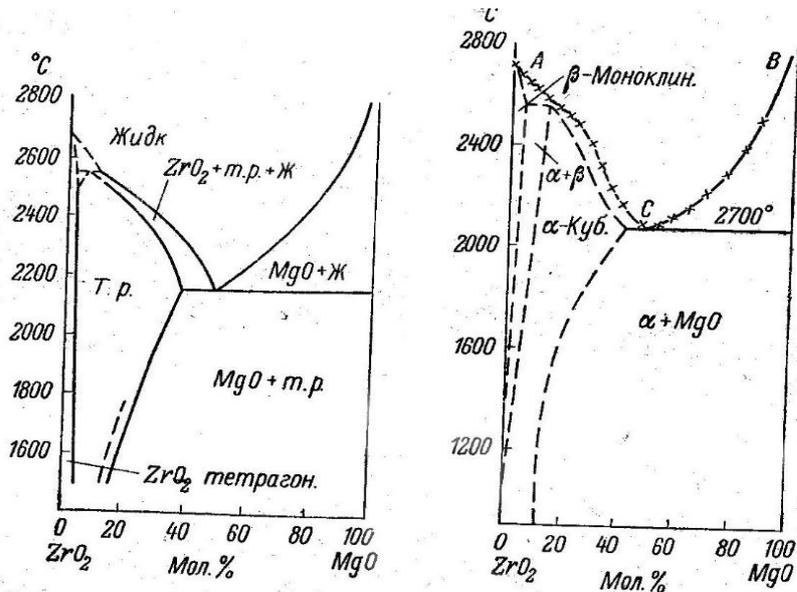


Рисунок 5— Диаграмма состояния системы  $ZrO_2 - MgO$  двух авторов: а) по Эберту и Кону; б) по Жирновой

Твердый раствор  $ZrO_2 - MgO$  имеет природное свойство – наличие трех кристаллических модификаций: моноклинной ( $\alpha$ ), тетрагональной ( $\beta$ ) и кубической ( $\gamma$ ), которые при определенных температурах обратимо превращаются одна в другую. Наиболее известны как термостойкая керамика материал состава  $ZrO_2 + 6$  мол%  $MgO$  (рисунок 5) в основном содержит моноклинную кристаллическую фазу [34].

Известно, [31, 33] что керамика на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом кальция с содержанием 8 мол% применяется в качестве футеровки для плавки кварца до 2200 °C. При этом футеровка выдерживает многократные циклы нагрев – охлаждения без разрушения в течение длительного времени эксплуатации. Материалы имеют крупно зеренную фрагментарную структуру и имеют низкие прочностные свойства.

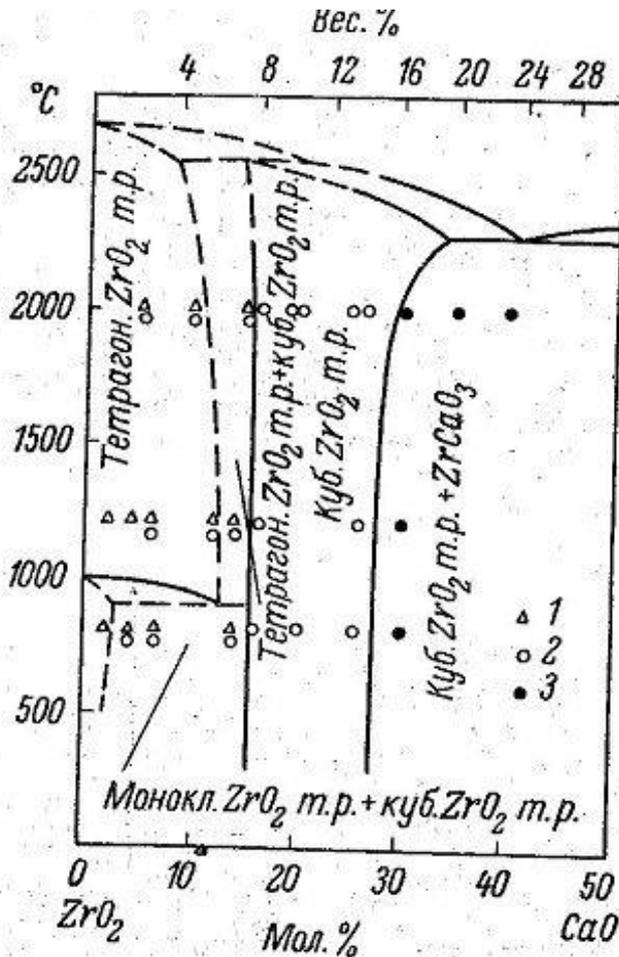


Рисунок 6 – Диаграмма состояния в системе ZrO<sub>2</sub> - CaO

На рисунке представлена диаграмма состояния системы ZrO<sub>2</sub> - CaO, твердый раствор состава ZrO<sub>2</sub> - 8 мол% CaO содержит три кристаллические фазы: моноклинную, тетрагональную и кубическую [34].

Для улучшения прочностных свойств термостойких материалов на основе ZrO<sub>2</sub> используют комбинированные добавки стабилизирующих оксидов. Стабилизацию ZrO<sub>2</sub> осуществляли смесью оксидов кальция и магния (ZrO<sub>2</sub> : MgO : CaO составляла 4:1—2:1) в количестве 16—18 мол %. Изделия из такого материала имеют прочность при сжатии свыше 300 Мпа [77, 78].

В настоящее время получили развитие новые технологии, связанные с производством металлических порошков для аддитивных технологий, получаемых методом распыления из расплавов. Модернизация технологии порошковой металлургии и разработка принципиально новых установок требует создания новых термостойких керамических материалов, выдерживающих

тепловое нагружение без разрушения и потери эксплуатационных свойств в результате воздействия тепловой энергии. В процессе распыления через сопла и втулки протекают расплавы сталей и сплавов, нагретые с помощью индукционного нагрева до температуры (1570 - 1700)°С, в результате чего керамические детали подвергаются термическому удару.

Важнейшей характеристикой изделий, подвергающихся в процессе эксплуатации термоудару, является их термическая стойкость. Термостойкость поликристаллических керамических материалов, применяемых при контакте с расплавами сталей и сплавов, определяется как способность материала сопротивляться термическому нагружению, возникающему в результате неравномерности температур при контакте с расплавами в диапазоне температур (1570-1700) °С без растрескивания и разрушения.

Разрушение керамических материалов вследствие термоудара может быть установлено по одному из следующих критериев:

- появление первой трещины;
- развитие трещины определенной длины;
- полное разрушение (сопровождается разделением образца на части) [34].

Каждый тип разрушения может быть качественно оценен соответствующим критерием термостойкости. Наиболее простым и легко определяемым критерием термостойкости является число теплосмен, которое материал выдерживает до разрушения, при охлаждении образца или заготовки изделия в потоке воды после нагревания в печи [17]. Анализ современных технологических подходов к оценке термостойкости хрупких материалов показывает, что необходимо проводить испытания, максимально приближаясь к условиям эксплуатации [32].

Существует несколько механизмов создания термостойких структур в керамических материалах, применяемых для изготовления деталей, работающих в условиях резких изменений температуры.

Механизм создания «фрагментарной структуры», который заключается в том, что структура термостойкой керамики состоит из частиц резко отличающихся по размеру. Крупные зерна одной окружены мелкими частицами другой фазы.

Механизм «микротрещиноватой структуры», который заключается в том, что структура термостойкой керамики состоит из частиц различного состава и отличающихся по своим термическим свойствам КТР. Микрорастрескивание внутри частиц релаксирует напряжения, возникающие при термоударе и изделие не разрушается при эксплуатации [31].

Механизм «самоглазурированной структуры», когда в качестве исходных применяются добавки к керамическим порошкам, которые при спекании отформованных изделий приводят к получению стеклообразующих прослоек между керамическими частицами. Термостойкость зависит от структуры керамики, которая состоит из кристаллических частиц, прослоек аморфных стеклообразующих компонентов, которые отличается по химическому составу от кристаллической фазы [26].

Механизм «полиморфных превращений» похож на «фрагментарную» структуру, но при этом частицы одного состава, но различных кристаллических фаз, когда в крупных частицах одной фазы выпадают наноразмерные частицы другой кристаллической фазы. Благодаря этому возникает диссипация энергии трещины, которая зарождается при термоударе [73].

Примером этого механизма является структура термостойкой спеченной керамики на основе диоксида циркония. Кристаллические фазы керамики на основе диоксида циркония, представляют собой твердый раствор добавок стабилизирующих оксидов (магния) в структуре диоксида циркония, которая представляет собой сложную гетерогенную систему, состоящую из частиц поликристаллической фазы кубической или моноклинной модификации с выпавшими линзоподобными нанокристаллитами тетрагональной

кристаллической фазы, образованных за счет полиморфного превращения [71-73].

Для получения термостойкой структуры в керамических материалах применяя любой из механизмов важно учитывать что керамика должна иметь заданную поровую структуру. Поровая структура состоит из закрытых пор, которые не сообщаются и открытых, которые сообщаются с окружающей средой.

Известно, что при добавке, в качестве стабилизатора, оксида магния к диоксиду циркония получают структуру, отвечающую за стойкость керамики при контакте с расплавами сталей. Такая керамика применяется в качестве твердых электролитов в датчиках окисленности сталей [33, 41]. Однако при этом керамический материал должен быть плотным и беспористым из-за чего, при погружении в расплав стали, он выдерживает лишь 2 минуты, необходимые для проведения измерения концентрации кислорода.

В работе [7] исследована стойкость плотных материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом магния, и выявлено, что при первом температурном нагружении в материале образуются микротрещины и изменяется фазовый состав керамики.

Авторы в исследованиях [49, 57] выявили, что формирование термостойкой структуры в керамике из диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния или церия, происходило за счет двухстадийного спекания. Было показано, что получение термостойкой структуры за счет выпадения в моноклинных зернах тетрагональных включений и сохранение определенной поровой структуры является довольно сложной технологической задачей. Частицы в поровом каркасе должны находиться в напряженном (сжатом) состоянии и только в этих условиях будут происходить полиморфные превращения при нагреве и охлаждении. В этом случае, когда надо плотно сжать частицы и сохранить при этом между конгломератами частиц поры, важно

применять метод формования заготовок с высоким давлением и равномерным сжатием – холодное изостатическое прессование (ХИП) [11, 37].

Разработка новых термостойких керамических материалов перспективна и является актуальной задачей современного материаловедения. Получение керамических материалов в системе  $ZrO_2$ -MgO возможно с использованием в качестве исходных нанокристаллических порошков, полученных химическими способом осаждения из хлористых солей.

Осуществление процесса спекания в две стадии - двухстадийное спекание является одним из эффективным и технически доступным способом получения материалов с контролируемым размером зерен, отвечающих за повышение плотности материалов в системе, за повышение пластичности и механической прочности, с повышенной проводимостью при температурном применении в качестве твердых электролитов [11, 51, 52].

Обобщив известные данные по получению керамики из диоксида циркония, стабилизированного оксидом магния для конструкционного применения [81], термостойких материалов, применяемых в расплавах сталей и данные по возможности получения термостойкой структуры за счет полиморфного превращения было выбрано направление исследований по синтезу керамики на основе нанокристаллического порошка из  $ZrO_2$ -MgO и создание фрагментарной структуры с добавками более крупного порошка на основе  $ZrO_2$ -CaO.

Анализ литературных данных позволил выбрать в качестве объекта исследования по получению термостойкой наноструктуры порошковые системы на основе  $ZrO_2$ -MgO,  $ZrO_2$ -CaO. Для реализации этого механизма необходимо получить заданную поровую структуру. В качестве способа создания жесткого каркаса с заданной поровой структурой наиболее перспективен способ формования - холодное изостатическое прессование.

## 1.6 ОБОСНОВАНИЕ НЕОБХОДИМОСТИ ДОПОЛНИТЕЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ. ПОСТАНОВКА ЦЕЛИ И ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

В результате анализа литературы и изучения состояния вопроса получения ионопроводящих плотных наноструктурных керамических материалов, применяемых при длительном температурном использовании в качестве твердых электролитов в электрохимических устройствах различного назначения, показаны преимущества и недостатки существующих технологий и сформулированы задачи данной работы.

Анализ существующих литературных данных позволил сделать вывод, что начальным этапом конструирования нанокерамических оксидных материалов с заданными свойствами является исследование корреляционной зависимости «состав - свойства порошка – наноструктура керамики – свойства изделия».

В результате проведенного анализа литературных данных выявлено, что получение исходных порошков и развитие методов формования играют ключевую роль в технологии изготовления наноструктурных материалов с повышенными значениями проводимости и термомеханических свойств. Эти свойства керамики на основе диоксида циркония определяются структурой и фазовым составом и зависят от характеристик исходных порошков и технологии их получения.

Для изготовления высокоплотной проводящей керамики необходимы нанокристаллические порошки с узким распределением частиц по размерам, мягко агломерированные, высокой степени гомогенности. В качестве метода получения порошков с вышеперечисленными свойствами выбран способ химического осаждения из растворов солей, который позволяет начинать микроструктурное конструирование зерен керамики уже на стадии получения растворов, зародышеобразования наночастиц в процессе реакции осаждения.

С помощью варьирования параметров осаждения (концентрации растворов, скорости осаждения, температуры реакции) можно управлять

процессом агломерации наночастиц, которая в дальнейшем наследуется в структуре керамики.

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. Причина этого заключается в высокой степени межчастичного взаимодействия, характерной для гидрогелей, связанной с явлением, называемым синерезисом. Получение частиц порошка с контролируемой степенью агломерации начинается с контролируемого процесса удаления физической и химической связанной воды при переводе осажденных гидроксидов в оксиды.

При нагреве осажденных гидроксидов происходит удаление физической, химической воды, кристаллизация и образование твердого раствора, полиморфные превращения.

Провести синтез методом химического осаждения порошков на основе  $ZrO_2$  с воспроизводимыми и контролируемыми свойствами, необходимыми для спекания плотной наноструктуры из них в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$

Состав исследуемой керамики в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$ , твердых электролитов определяется количеством стабилизирующего оксида. Керамические материалы в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  остаются самыми перспективными для применения в качестве твердых электролитов для высокотемпературных электрохимических устройств различного назначения.

Анализ литературных данных позволил сделать выбор объекта исследования из 2-х групп: частично-стабилизированные Y-PSZ; полностью стабилизированные Y-FSZ.

Таблица 2 - Состав экспериментальных партий порошков.

Наименование партии порошка	Состав $ZrO_2$
T4 - 4Y- PSZ	96 мол% $ZrO_2$ +4мол% $Y_2O_3$
T4A - 4Y- PSZ - 1 AL	95 мол% $ZrO_2$ +4мол% $Y_2O_3$ +1мол% $Al_2O_3$
K8 - 8 – FSZ	92 мол% $ZrO_2$ +8мол% $Y_2O_3$
K10 - 10Y- FSZ	90 мол% $ZrO_2$ +10мол% $Y_2O_3$

Получение вышеперечисленных свойств керамических материалов возможно с использованием в качестве исходных нанокристаллических порошков. Свойства нанокристаллического порошка диоксида циркония, полученного методом химического осаждения зависят в основном от степени агломерации частиц.

Противоречивые мнения многих исследователей по определению влияния добавки  $Al_2O_3$  выявили необходимость проведения исследований по изучению влияния способа введения  $Al_2O_3$  на функциональные свойства керамики системы  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  ЧСДЦ для ЭХУ при длительных температурных применениях .

Задача совершенствования ЭХУ заключается в получении электрохимических элементов с высокой удельной плотностью тока. Выявлено основное направления решения этой задачи - это использование монолитных керамических структур толщиной менее 250 мкм, для изготовления которых используются технологии литья керамической пленки на движущуюся подложку с изостатическим прессованием.

В настоящее время остается актуальным синтез новых керамических материалов на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния, кальция с нано структурными элементами, которые будут отвечать за высокую

термостойкость, требуемую при изготовлении изделий, работающих в условиях резких циклических изменений температуры или в условиях термического удара из-за высоких градиентов температуры. Анализируя работы различных исследователей, можно сделать предположение, что для получения наноструктурированных термостойких материалов на основе диоксида циркония необходимо :

- использовать в качестве исходных нанокристаллические порошки с меньшей степенью агломерации;
- использовать в качестве добавки порошки, отличающиеся по размеру и по химическому составу;
- разбивать процесс обжига на две стадии, включающие резкое охлаждение;
- применять в качестве метода формования жесткого каркаса с заданным уровнем пористости - ХИП.

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

Таблица 3 - 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

## ЦЕЛЬ РАБОТЫ

на основе анализа физико-химических процессов, протекающих при синтезе и спекании материалов на основе диоксида циркония из

нанокристаллических порошков, получить наноструктуру, отвечающую за повышение проводящих и термостойких свойств керамики при высокотемпературном применении.

В СООТВЕТСТВИИ С ЦЕЛЬЮ ДИССЕРТАЦИОННОЙ РАБОТЫ ПОСТАВЛЕНЫ 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 резким охлаждением 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.

Выбор направлений исследования по изучению зависимости «состав – свойства нанопорошка – наноструктура керамики – свойства изделия» представлен схематично на рисунках 7, 8.

### Выбор направления исследований



Рисунок 7 - Схема выбора направлений исследований по созданию наноструктуры ионопроводящей керамики.



Рисунок 8 - Методологическая схема проведения исследований по созданию термостойкой наноструктуры.

## ГЛАВА 2 ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

### 2.1. ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

В качестве исходных веществ для получения наноструктурной керамики были использованы исходные порошки, диоксида циркония, различной стабилизации оксидом иттрия, магния, кальция, которые представлены в таблице 4.

Таблица 4 - Свойства исходных веществ, применяемых в исследовании.

№	Наименование вещества	Марка	Основная фаза
1	Порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия 4 мол%	ТУ 1-596-504-2013 Т 4	96 мол% $ZrO_2$ + 4 мол% $Y_2O_3$
2	Порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия 4 мол% и 1 мол% оксида алюминия	ТУ 1-596-506-2013 Т4А	96 мол% $ZrO_2$ + 4 мол% $Y_2O_3$ + 1 мол% $Al_2O_3$
3	Порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия 8 мол%	К 8	92 мол% $ZrO_2$ + 8 мол% $Y_2O_3$
4	Порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия 10 мол%	К 10	90 мол% $ZrO_2$ + 10 мол% $Y_2O_3$
5	Порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом магния 8 мол%	М 8 ТУ 1-596-502-2013	92 мол% $ZrO_2$ + 8 мол% $MgO$
6	Порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом кальция мол%	СТ0 68051575.007-2018	92 мол% $ZrO_2$ + мол% $CaO$

Порошки диоксида циркония, стабилизированные оксидами иттрия и магния, были изготовлены на АО «ОНПП «Технология» имени А.Г. Ромашина» методом совместного химического осаждения из растворов солей в виде

нерастворимых гидроксидов с последующим переводом их в гомогенную смесь оксидов. Исходные порошки были получены методом химического осаждения из растворов хлористых солей. В настоящей работе в качестве способа для синтеза керамических нанокристаллических порошков был выбран метод соосаждения аморфных осадков (гидроксидов) из растворов реагентов (растворы хлористых солей). 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. Причина этого заключается в высокой степени межчастичного взаимодействия, характерной для гидрогелей, связанной с явлением, называемым синерезисом. Получение частиц порошка с контролируемой степенью агломерации начинается с контролируемого процесса удаления физической и химической связанной воды при переводе осажденных гидроксидов в оксиды.

При нагреве осажденных гидроксидов происходит удаление физической, химической воды, кристаллизация и образование твердого раствора, полиморфные превращения. Процесс дегидратации определяет дальнейшую морфологию частиц  $ZrO_2$  и фазовый состав. Частицы порошков в зависимости от условий дегидратации объединяются в агломераты, размеры которых и состояние (мягкие или твердые) определяются термической предисторией осажденных гелей гидроксидов.

В качестве метода применили прямое осаждение, когда к раствору хлористых солей циркония и стабилизирующей добавки солей иттрия, приливали с определенной скоростью 3 %-й раствор аммиака. В результате реакции осаждения образуется смесь гидроксидов в гелеобразном состоянии. Отмывку от хлористых солей проводили методом декантации до маточного

раствора с рН 6 в установке отмывки, которая состоит из стеклянных сосудов с лопастными мешалками, и оснащена перестальтическими, вакуумными насосами для откачки и закачки маточных растворов и дистиллированной воды.

С помощью вакуумных и перестальтических насосов гели гидроксидов поступали в емкости установки отмывки. Равномерность распределения компонентов достигали перемешиванием гелей с помощью лопастной мешалкой в химическом реакторе и дополнительным перемешиванием после отмывки в высокоскоростном гомогенизаторе. Это дополнительное перемешивание и гомогенизацию осажденных гелей проводили в высокоскоростном гомогенизаторе проточного (Рисунок 9, б).



а



б

Рисунок 9 – а) Роторный испаритель для удаления воды из гелей гидроксидов; б) гомогенизатор для гелей.

Получение частиц порошка с контролируемой степенью агломерации начинается с контролируемого процесса удаления физической и химической связанной воды при переводе осажденных гидроксидов в оксиды. Этот процесс проводили в роторном испарителе в вакууме при 40°C с вращением колбы со скоростью 100 оборотов /ч до содержания влаги до (40-43) % в высушенном порошкообразном продукте. Процесс дегидратации в роторном испарителе при

этих параметрах сушки и достижения содержания остаточной влаги в порошковом продукте значения 40-43 % позволяет получать в конечном порошок диоксида циркония с заданным уровнем свойств (размер агломератов, размер кристаллитов, пикнометрическая плотность и удельная поверхность, фазовый состав в зависимости от количества стабилизирующего оксида).

Важно, что при проведении сушки в роторном испарителе (рисунок 9) с другими режимами (температурой, давлением и скоростью вращения колбы) и с другим значением содержания более или менее 40-43 % остаточной влаги в порошкообразном продукте – все это приводило к получению твердых частиц агломератов. Твердые агломераты получались с внутренней пористостью, структура которых наследовалась в структуре спеченной керамики. И за этого свойства материала из этих порошков от одной партии к другой не повторялись, что делало невозможным применение порошков в качестве исходного сырья для изготовления функциональной керамики.

Для получения «мягких» агломератов сушку проводили в сушильных шкафах при длительном ступенчатом режиме (120 – 150 – 200 – 250)°С с выдержкой при каждой температуре в течение 24 часов. Это требовалось, чтобы физическая связанная вода уходила постепенно, не увеличивая сцепление нанокристаллитов в плотные и прочные частицы агломератов гидроксидов, структура которых наследовалась бы при получении оксидов.

В работе для дополнительной дезагрегации частиц порошков с целью получения порошков с «мягкими» агломератами - применяли способ механической активации и измельчение 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 6 часов. Выбор этого времени помола был определен по тому, что после 6 часов начиналось активное слипание частиц гидроксидов и это усиливало процесс агломерации после спекания и получения твердых агломератов.

<b>Технологическая схема получения порошков</b>			
<b>Растворный способ</b>		<b>Твердофазный способ</b>	
Химический реактор	<b>Проведение реакции химического осаждения гидроксидов циркония и иттрия (магния) из растворов солей</b>	<b>Проведение реакции химического осаждения гидроксидов циркония и магния из твердых солей</b>	Валковая мельница, банки полиэтиленовые, мелющие шары
Установка	<b>Отмывка осажденных гелей от хлористых солей методом декантации дистиллированной водой до pH=6</b>		для отмывки методом декантации
Высокоскоростной	<b>Перемешивание и гомогенизация совместно осажденных гидроксидов при 7000об./ мин в течение 25мин</b>		гомогенизатор
Роторный испаритель	<b>Отделение твердой фазы от жидкой методом выпаривания с определенной влажностью гидроксидов</b>		Роторный испаритель
Сушильные шкафы	<b>Сушка порошков гидроксидов циркония и иттрия до остаточной влажности 0,2-0,3%.</b>		Сушильные шкафы
		<b>Дезагрегация гидроксидов циркония и</b>	Шаровая мельница с мелющими шарами из диоксида циркония,

		<b>иттрия (магния).</b> Помол в шаровой мельнице 4-6 часов.	стабилизированного оксидом иттрия.
▼			
Печь марки NT1000 электрическая	<b>Термообработка</b> <b>T (1100)°C с выдержкой 4 часа</b>		с T <sub>max</sub> -1340°C фирмы «Nabertherm», (Германия)
▼			
Шаровая мельница с футеровкой ОТИ	<b>Механоактивация</b> <b>(Помол в шаровой мельнице 24 часа</b> <b>)</b>		и мелющими шарами из диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия
▼			
Автопикнометр АссиРус 1330 фирмы Micromeritics; Прибор Nova (Германия),	<b>Измерения свойств :</b> - пикнометрической плотности; - удельной поверхности(метод БЭТ);; - максимального размера кристаллитов; - фазовый состав (содержание кристаллических фаз: моноклинной, тетрагональной, кубической) - гранулометрический состав (размер частиц агломератов-); - микроструктура частиц порошков.		Электронном микроскопе марки EVO-40 фирмы Carl Zeiss (Германия), рентгеновский дифрактометр общего назначения ДРОН-6,0 с использованием программного пакета PDWin-4

Рисунок 10 – Технологическая схема получения порошков, методом химического осаждения из хлористых солей

После фильтрации, промывки и сушки смесь гидроксидов проходила термообработку в интервале температуры 1100°C с выдержкой при этой температуре 4 часа с целью образования твёрдого раствора оксидов в виде частиц порошка.

Необходимость проведения операции дезагрегации гидроксидов доказывают измерение морфологических свойств порошков оксидов с дополнительным помолем гидроксидов циркония и иттрия или магния и без него. Кроме растворного способа осаждения гидроксидов из хлористых солей, в работе для получения исходного порошка диоксида циркония,

стабилизированным оксидом магния, применяли твердофазный способ совместного осаждения из твердой смеси хлористых солей циркония и магния. Способы отличались друг от друга лишь на стадии проведения реакции осаждения. Растворный способ проводили в химическом реакторе (рисунок 11), твердофазный в полиэтиленовых банках с мелющими шарами на валковой мельнице. Следующие технологические операции были одинаковые для двух способов осаждения. Технология получения порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, магния и применяемое оборудование представлены на рисунке 10.



а



б

Рисунок 11 - Технологическая линия по получению порошков химическим методом из растворов солей а) химический реактор с установкой отмывки от хлористых солей б) сушильные шкафы для сушки гидроксидов.

Другим не менее важным свойством исследования при получении нанокристаллических порошков является морфология частиц агломератов, которая включает форму, размеры, т.е. дисперсность - распределение в количественном соотношении по размерам.

### 2.1.1 ИЗМЕРЕНИЯ ДИСПЕРСНОСТИ ЧАСТИЦ - ГРАНУЛОМЕТРИЧЕСКОГО СОСТАВА ПОРОШКОВ МЕТОДОМ ЛАЗЕРНОЙ ДИФРАКЦИИ

Дисперсность и распределение частиц агломератов по размерам определяли с помощью метода лазерной дифракции на анализаторе марки ANALYSETTE 22 MicroTec plus фирмы «FRITSCH», (Германия). Определение размера частиц проводили методом светорассеяния. Точная обработка данных, полученных методом светорассеяния, зависят от соотношения радиуса  $r$  частицы и длины волны  $\lambda$  падающего света. При  $r < \lambda/20$  наблюдается релеевское рассеяние. В области, когда радиус частиц примерно равен или меньше  $\lambda$ , для описания процесса используется теория Дебая, или теория Ми, которая применима для сферических частиц.

Измерения гранулометрического состава проб порошков проводили на лазерном анализаторе размера частиц Анализетте-22 МикроТек плюс производства FRITSCH (Германия), имеющим диапазон измерения 0,08-2000 мкм. В качестве жидкости диспергирования использовалась очищенная вода. Перед проведением измерений на анализаторе были проведены измерения государственных стандартных образцов D050 (0,5 мкм), КМК018 (16 мкм), КМК180 (180 мкм) и стандартных образцов ISO (0,2 мкм и 17 мкм) - указаны значения  $d_{50}$  - с целью проверки аналитических характеристик анализатора. Все пробы, учитывая их размерный состав, измерялись в поддиапазоне 0,08-43 мкм (использовался зеленый лазер с длиной волны 532 нм). Все пробы измерялись в одних и тех же условиях диспергирования: проба переводилась в состояние суспензии в очищенной воде с использованием водного раствора ПАВа Dusazin 901 и подвергалась воздействию ультразвука во внешней ванне Elma S120 Elmasonic в течение 5 мин. Во время измерения в блоке жидкостного диспергирования прибора задавались следующие параметры: насос 70% от макс. производительности (100% = 5,5 л/мин), ультразвук 100% максимальной производительности (100% = 60 Вт, 36 кГц).

Результаты гранулометрического анализа исходных порошков марки Т4, на основе химосажденного диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом иттрия представлены на рисунке 12. Исходя из распределения частиц агломератов по размерам (таблица 5) в порошке преобладающей фракцией являются частицы агломератов у порошка Т4-1 без дезагрегации промежуточных продуктов - 70-86 мкм, а у порошка Т4-2 с дезагрегацией гидроксидов - 14-21 мкм.

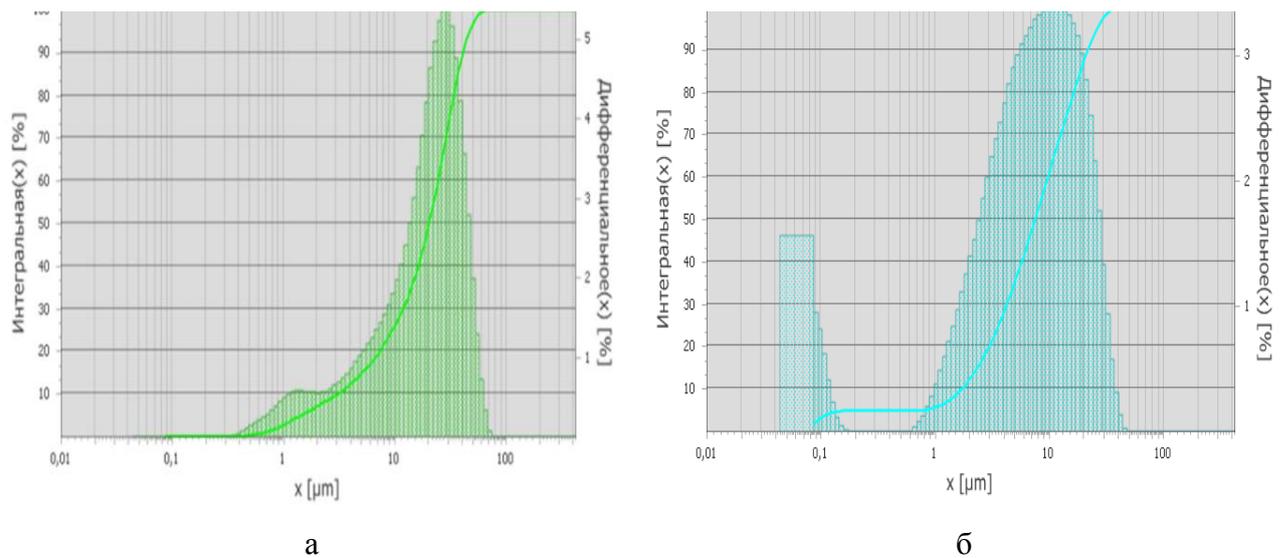


Рисунок 12– Распределение частиц агломератов порошка  $ZrO_2-4\text{мол \%}Y_2O_3$  по размерам Т4 – 1 а) без дезагрегации гидроксидов и б) Т4 – 2 с дезагрегацией промежуточных продуктов - гидроксидов в шаровой мельнице с ПАВ

Таблица 5 - Гранулометрический состав порошка исходного до помола марки Т4 -1без и Т4-2 с дезагрегацией гидрооксидов .

Количество , %	Т4 - 1	Т4 - 2
	размеры частиц, мкм	Размеры частиц, мкм
5	1,6	0,7
10	3,8	1,8
25	10,6	3,6
50	21,2	7,4
75	32,9	14,9
90	46,3	21,3
95	65,6	25,8
99,9	70,8	40,3
Ср	25,29	8,93

Результаты гранулометрического анализа исходных порошков состава марки К8 на основе химосажденного диоксида циркония, полностью стабилизированного оксидом иттрия представлены на рисунке 13. Анализ распределения частиц агломератов по размерам (Таблица 6) показал, что в порошке преобладающей фракцией являются частицы агломератов у порошка К8-1 без дезагрегации промежуточных продуктов 86 - 140 мкм, а у порошка К8 - 2 с дезагрегацией - 13-20 мкм до помола.

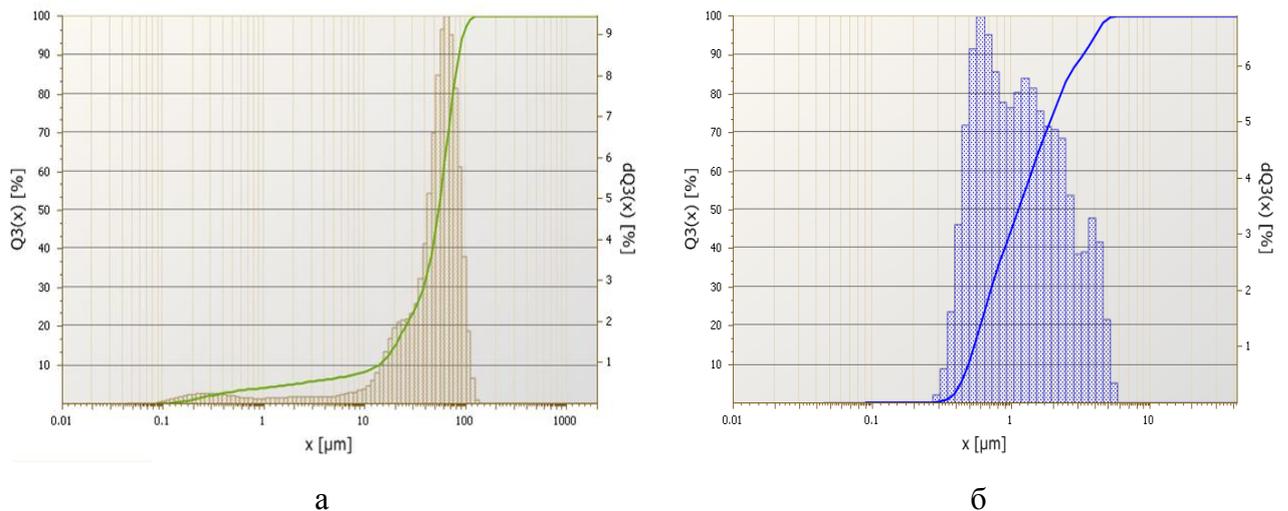


Рисунок 13 – Распределение частиц агломератов порошка а) К8 – 1 по размерам без дезагрегации гидроксидов; б) К8 – 2 с дезагрегацией гидроксидов

Таблица 6. Гранулометрический состав исходного порошка до помола марки К8-1 без и К8-2 с дезагрегацией гидроксидов

Количество , %	К8 - 1	К8 - 2
	Размеры частиц, мкм	Размеры частиц, мкм
5	8,6	0,5
10	16,8	0,8
25	35,6	1,6
50	86,2	5,2
75	140,9	12,9
90	186,3	20,3
95	200,6	24,6
99,9	250,8	38,6
Дср	98,73	8,73

Результаты гранулометрического анализа исходных порошков марки К10 на основе химосажденного диоксида циркония, полностью стабилизированного оксидом иттрия, представлены на рисунке 14. Исходя из распределения частиц агломератов по размерам (Таблица 7) в порошке преобладающей фракцией являются частицы агломератов у порошка К10-1 (196 – 200) мкм, у порошка К10-2 - (35-40) мкм.

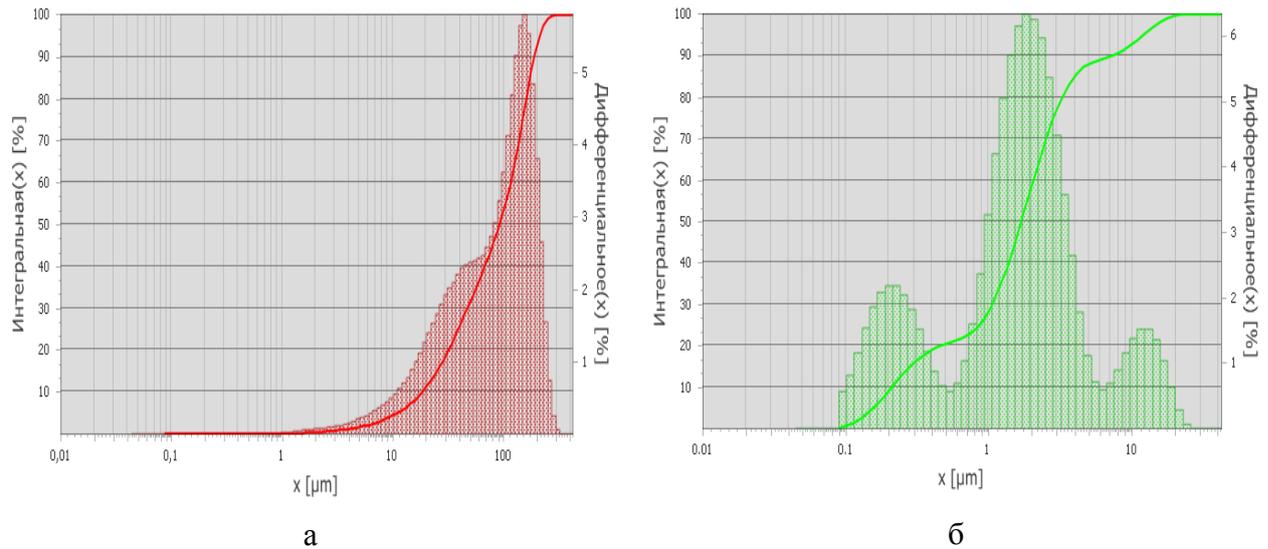


Рисунок 14 – Распределение частиц агломератов порошка К10 по размерам без дезагрегации гидроксидов К10 – 1 а) и К10 – 2 б) с дезагрегацией гидроксидов в шаровой мельнице с ПАВ.

Таблица 7 – Грансостав порошков до помола К10-1 без и К10-2 с дезагрегацией гидроксидов

Количество , %	К10 - 1	К10 - 2
	Размеры частиц, мкм	Размеры частиц, мкм
5	8,6	0,5
10	26,8	0,8
25	55,6	5,6
50	96,2	12,2
75	150,9	22,9
90	186,3	35,3
95	200,6	40,6
99,9	250,8	44,6
Дср	98,73	10,73

Результаты гранулометрического анализа исходных порошков марки М8 на основе химосажденного диоксида циркония, стабилизированного оксидом магния, представлены на рисунках 15. Исходя из распределения частиц агломератов по размерам (таблица 8) в порошке преобладающей фракцией являются частицы агломератов без дезагломерации (35-76) мкм, а у порошка М8-2 с дезагломерацией - (9-27) мкм до помола.

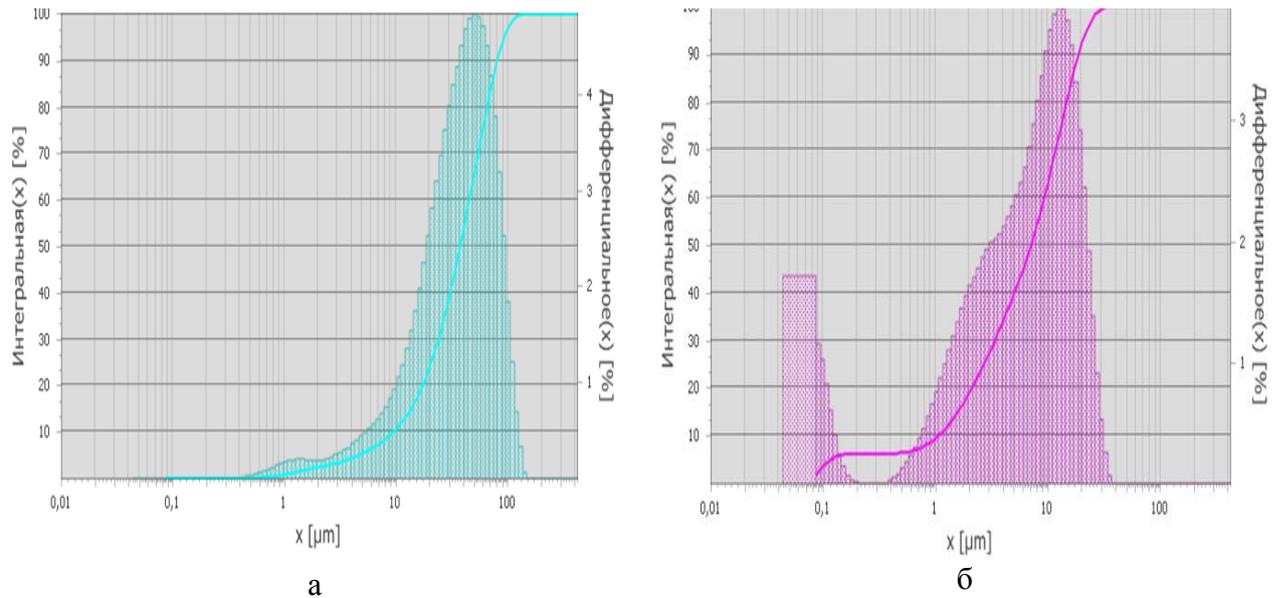


Рисунок 15 – Распределение частиц агломератов порошка М8 по размерам без дезагрегации гидроксидов а) М8–1 и М8– 2 б) с дезагрегацией гидроксидов

Таблица 9 - Грансостав порошка до помола М8-1 без и М8-2 с дезагрегацией гидроксидов

Количество , %,	М8-1	М8- 2
	Размер частиц, мкм	Размер частиц, мкм
5	4,2	1,1
10	8,7	3,7
25	19,5	8,2
50	35,8	14,0
75	56,6	27,1
90	76,9	39,5
95	94,1	42,5
99,9	135,8	56,5
Дср	42,21	9,3

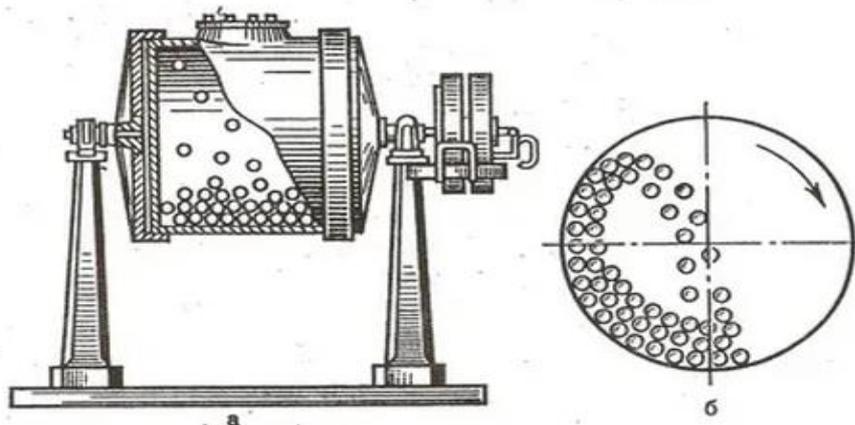
Гранулометрический анализ всех исследуемых порошков оксидов после обжига при температуре  $1200^{\circ}\text{C}$  показал необходимость операции измельчения частиц оксидов в шаровой мельнице с добавкой ПАВ.

Морфологию частиц агломератов изучали с помощью растрового электронного микроскопа марки EVO-40 фирмы Carl Zeiss (Германия). В процессе исследования были подобраны оптимальные параметры и режимы э/м. Для получения высокого разрешения анализ проводили в условиях высокого вакуума во вторичных электронах при ускоряющем напряжении 25кВ, что позволяло наблюдать тонкую структуру порошка при больших увеличениях.

Необходимость проведения операции помола доказывают измерение морфологических свойств порошков оксидов с дополнительным помолом гидроксидов циркония и иттрия с ПАВ и без него.

## 2. 1.2 ПОМОЛ И МЕХАНОАКТИВАЦИЯ ПОРОШКОВ

Помол порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и магния. Помол и механоактивация частиц агломератов диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, магния проводили в шаровой мельнице с футеровкой и мелющими шарами из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия. На рисунке 16 представлен внешний вид и рабочая схема шаровой мельницы.





в

Рисунок 16 – Рабочая схема а), б) и внешний вид шаровой мельницы в).

Одним из технологических подходов по выравнивание агломерированных наноразмерных порошков по гранулометрическому составу является механическая обработка в мельницах. Преимущество такой обработки состоит в возможности дополнительной активации порошков, дезагломерации, разрушение мягких агломератов. Механическая активация с помощью помола способствует образованию новых поверхностей структурных дефектов в объеме частиц и поверхностях.

В данной работе у отдельных порошков Т4-2, К8-2, К10-2 провели дезагрегацию частиц промежуточного продукта совместно осаженных гидроксидов циркония и стабилизирующего оксида (иттрия, магния). Результаты исследования подтвердили, что дезагрегация частиц агломератов гидроксидов с помощью шарового помола с добавкой поверхностно-активного вещества (ПАВ), является высокоэффективным способом уменьшения эффекта агломерации, слипания частиц в оксидах после термообработки.

В мельнице проводили измельчение агломератов порошков, полученных химическим методом осаждения из растворов хлористых солей циркония и стабилизирующих оксидов иттрия и магния. Практически было найдено оптимальное время 24 часа для измельчения агломератов частиц порошков. Агломераты «мягкие» или «твердые» определяли с помощью анализа измеренных свойств до и после помола в шаровой мельнице. В качестве методов исследования свойств порошков применяли следующие методы и приборы и оборудование, представленные в последующих главах.

### 2.1.3 ИЗМЕРЕНИЕ ПИКНОМЕТРИЧЕСКОЙ ПЛОТНОСТИ.

Измерение пикнометрической плотности (истинной) проводили на автопикнометре марки Автопикнометр АссиРус II 1340 фирмы Micromeritics (США). В основе работы гелиевого пикнометра лежит измерение объема газа He, вытесненного измеряемым образцом объемом  $V_{обр}$  из камеры для анализа калиброванным объемом  $V_{cell}$ . В камеру расширения с известным объемом  $V_{exp}$  (Рисунок 17 )

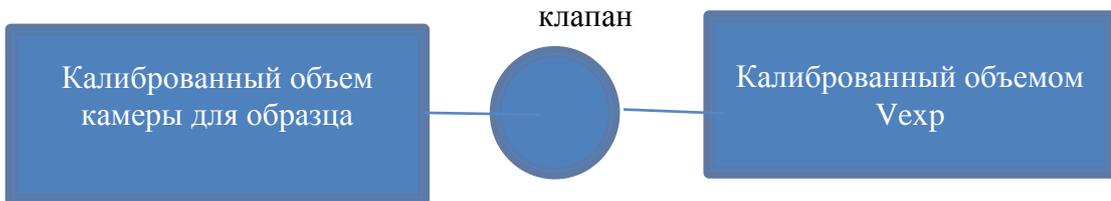


Рисунок 17 - Схема измерения пикнометрической плотности с помощью автопикнометра.

$$V_{обр} = V_{cell} - V_{exp} / [(P1/P2) - 1], \quad (1)$$

$P1$ - атмосферное давление;

$P2$  – промежуточное давление, которое устанавливается после открытия клапана.

Зная массу образца  $M$ , г и объем образца можно вычислить пикнометрическую плотность, г/см<sup>3</sup>,

$$\rho = M / V_{обр}, \quad (2)$$

Полученное значение пикнометрической плотности близко к истинной плотности материала. Гелий, обладая очень малыми размерами атомов и молекул, способен проникать в самые мелкие поры, трещины и другие дефекты материала, что способствует высокоточному определению объема исследуемого материала, а, следовательно, и плотности материала. Процесс нахождения объема на приборе АссиРус II 1340 полностью автоматизирован.

## 2.1.4 ОПРЕДЕЛЕНИЕ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ ПО АДСОРБЦИОННЫМ ДАННЫМ (ПО ТЕОРИИ БЭТ)

Для нанодисперсных порошковых систем характерны поверхностные явления адсорбция - процесс концентрирования вещества на межфазной поверхности. Для определения удельной поверхности анализируемых образцов использовали данные физической адсорбции. Ее закономерности хорошо описываются в рамках теории, предложенной Брунауером, Эмметом и Теллором (теория БЭТ). Согласно этой теории адсорбированная фаза представляет собой совокупность адсорбированных комплексов, которые могут состоять из одной молекул адсорбата, связанных с одним адсорбционным центром на поверхности адсорбента.

Величина удельной поверхности:

$$S_{уд} = A_{\infty} N_A S_0, \quad (3)$$

где  $A_{\infty}$  - емкость адсорбционного монослоя, приходящая на единицу площади поверхности ;  $N_A$  – число Авагадро;  $S_0$  площадь, занимаемой одной молекулой адсорбата в насыщенном мономолекулярном слое.

В качестве адсорбата применяли азот при низких давлениях.

## 2. 1.5 РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ.

По характеру решаемых задач различают два вида рентгенографического анализа.

1. Рентгеноструктурный анализ (РСА), предназначенный для определения параметров и качественных характеристик кристаллической решетки анализируемых порошков и частиц керамики.
2. Рентгенофазовый анализ (РФА), состоящий в определении существующих фаз (качественный) и их относительное содержание в анализируемом порошке (количественный).

В настоящей работе с помощью РФА, основанном на дифракции рентгеновских лучей при прохождении через кристалл, измеряли фазовый состав

многофазных порошков. Для получения пучка рентгеновских лучей использовали рентгеновские трубки, в которых рентгеновские лучи возникают в результате торможения электронов на металлическом аноде. Использовали метод получения дифракционного эффекта от кристалла-метод Дебая-Шеррера, в котором условия дифракции монохроматического рентгеновского излучения обусловлены большим числом различно ориентированных систем плоскостей. Этот метод используется в дифрактометрах типа «ДРОН». В данной работе исследования проводили на рентгеновском дифрактометре общего назначения ДРОН - 6,0 с использованием программного пакета PDWin-4.

РФА основан на двух положениях:

- каждая фаза дает присущий только ей набор дифракционных линий;
- интенсивность линий пропорциональна содержанию фазы.

Рентгенограмма многофазной системы представляет собой результат наложения рентгенограмм отдельных фаз.

Рентгеновский количественный анализ основан на сравнении интенсивности линий определяемых фаз между собой или интенсивностью эталона.

Для обсчета дифрактограмм использовали компьютерную программу, основанную на аппроксимации экспериментально полученного дифракционного профиля - «PowderCell 2.3».

Для определения предельного размера кристаллитов в данной работе использовали РСА, который позволяет определять размер кристаллитов как область когерентного расширения дифракционных пиков (ОКР). При этом использовали методику исследования нанокристаллических материалов, основанную на анализе формы и уширения дифракционных пиков.

В основу метода РСА входит то, что кристаллиты малого размера вызывают уширение дифракционных линий и что интегральная ширина профиля дифракционной линии обратно пропорциональна размеру кристаллитов в образце:

$$\beta_s = \frac{\lambda}{D \cos \theta}, \quad (4)$$

Анализ интегральной ширины дифракционных линий является простым и распространенным методом определения параметров наноструктуры. С помощью этого метода можно разделять эффекты уширения дифракционных линий, обусловленные малым размером ОКР и микродеформациями, в ряде случаев оценить концентрацию дефектов упаковки.

### 2.1.6 ОПРЕДЕЛЕНИЯ РАЗМЕРА ЧАСТИЦ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИЕЙ

Наиболее известным методом определения размера малых частиц является микроскопический. Электронная микроскопия позволяет прямо и непосредственно определять размеры наночастиц и нанокристаллитов. Электронно-микроскопический анализ порошков и спеченных образцов проводили на сканирующем электронном микроскопе СЭМ EVO40 XVP (фирмы Carl Zeiss) с системой рентгеновского микроанализа Quantax 400 (Bruker).

В СЭМ сфокусированный пучок электронов отклоняют с помощью магнитов и сканируют по поверхности образца с подобно пучку электронов. При этом детектируются низкоэнергетические вторичные электроны, возникающие в результате сканирующего пучка с поверхностью твердого тела.

Поскольку вторичные электроны характеризуются очень малой энергией, то они способны выходить из поверхностных участков с глубиной порядка 1-10 нм, что позволяет качественно охарактеризовать исследуемую поверхность образца с получением при этом объемных изображений. Электронная микроскопия является локальным методом и определяет размер объектов только в ограниченном поле наблюдения.

## 2.2 СВОЙСТВА ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННОГО ОКСИДАМИ ИТТРИЯ И МАГНИЯ, ДО ПОМОЛА И ПОСЛЕ.

Измеренные свойства на порошках до помола в шаровой мельнице и после 24 часов помола представлены в таблице 10.

Таблица 10 – Свойства исходных порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия и магния до помола и после.

№	Марка	До помола					После помола в шаровой мельнице -24ч				
		У пик г/см <sup>3</sup>	Суд м <sup>2</sup> /Г	Фазовый состав, %	ОКР нм	D ср мкм	У пик г/см <sup>3</sup>	Суд м <sup>2</sup> /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	K8 – 1	6, 05	5,0	К -100	К -180	7,9	5,78	5,1	К 100-	К -170	7,8
4	K8 – 2	6,05	2,5	К -100	К - 38	9,4	6,05	6,1	К -100	К -35	2,6
5	K10 – 1	5,98	5,7	К -100	К - 155	10,1	5,75	5,7	К -100	К -150	9,9
6	K10 – 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.

Результаты измерения гранулометрического состава порошков без дополнительного помола гидроксидов Т4-1, К8-1, при проведении шарового помола в течение 4, 12, 20, 24, 25 часов представлены на рисунках 18, 20 соответственно.

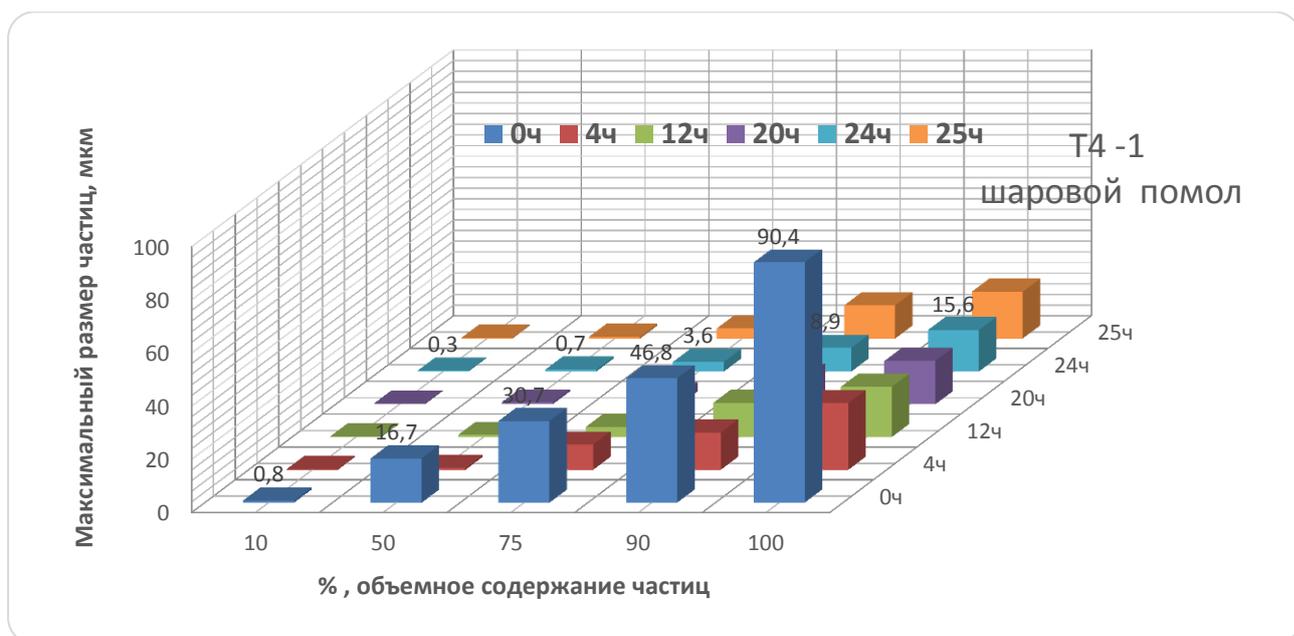


Рисунок 18 - зависимость гранулометрического состава в зависимости от времени помола агломератов частиц порошка Т4-1 в шаровой мельнице

Результаты измерения гранулометрического состава порошков с дополнительным помолом гидроксидов Т4-2, К8-2 при проведении окончательного шарового помола в течение 4, 12, 20, 24, 25 часов представлены на рисунках 19, 21 соответственно.

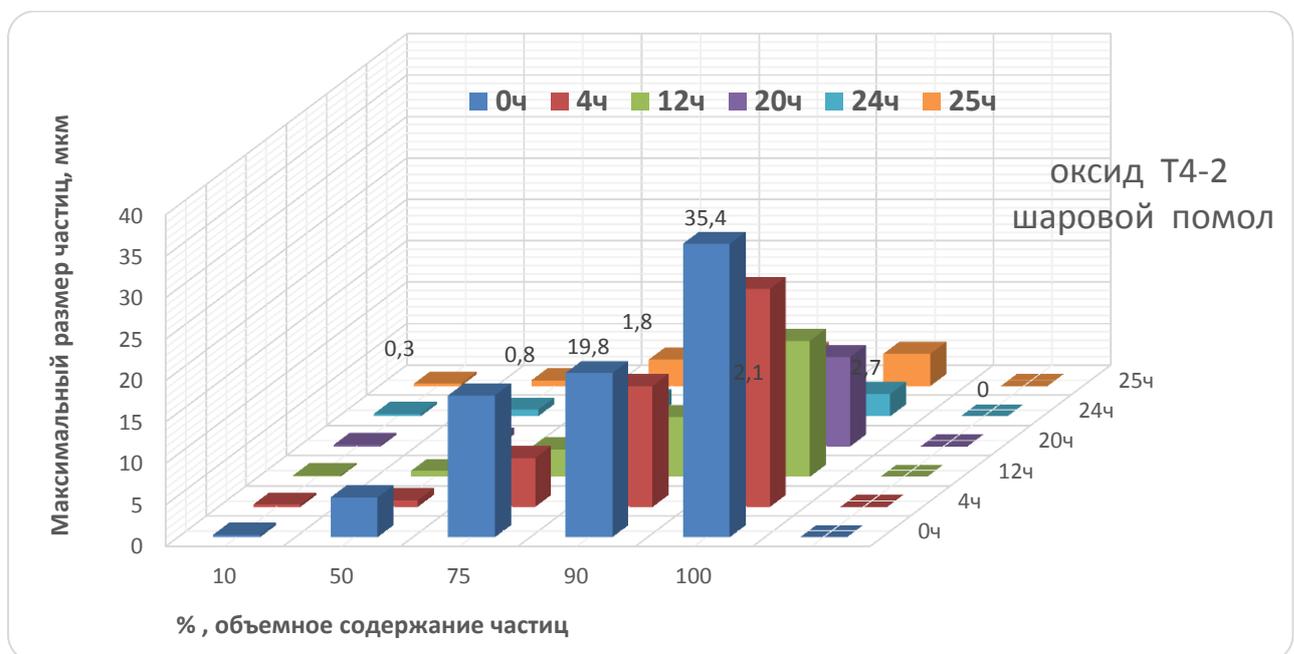


Рисунок 19- Зависимость гранулометрического состава в зависимости от времени помола агломератов частиц порошка Т4-2 в шаровой мельнице

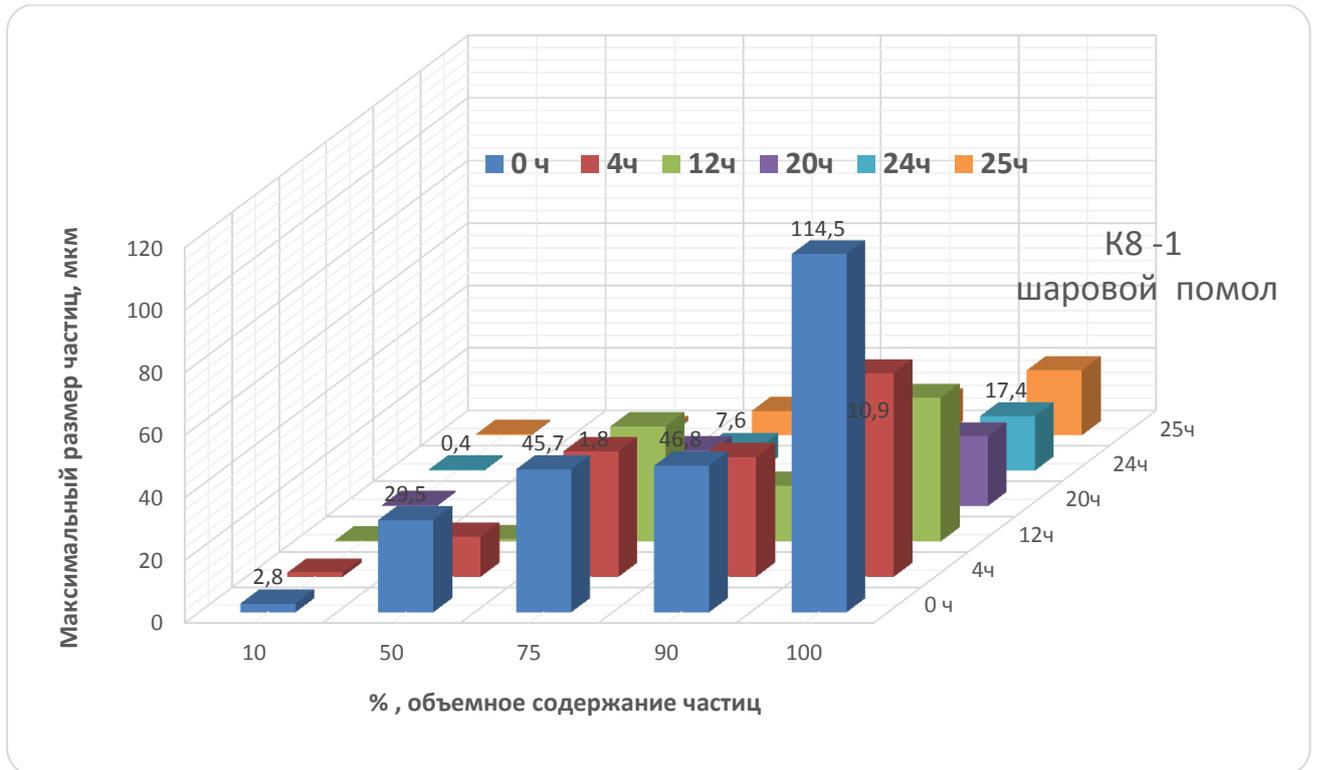


Рисунок 20- Зависимость гранулометрического состава в зависимости от времени помола агломератов частиц порошка К8-1 в шаровой мельнице

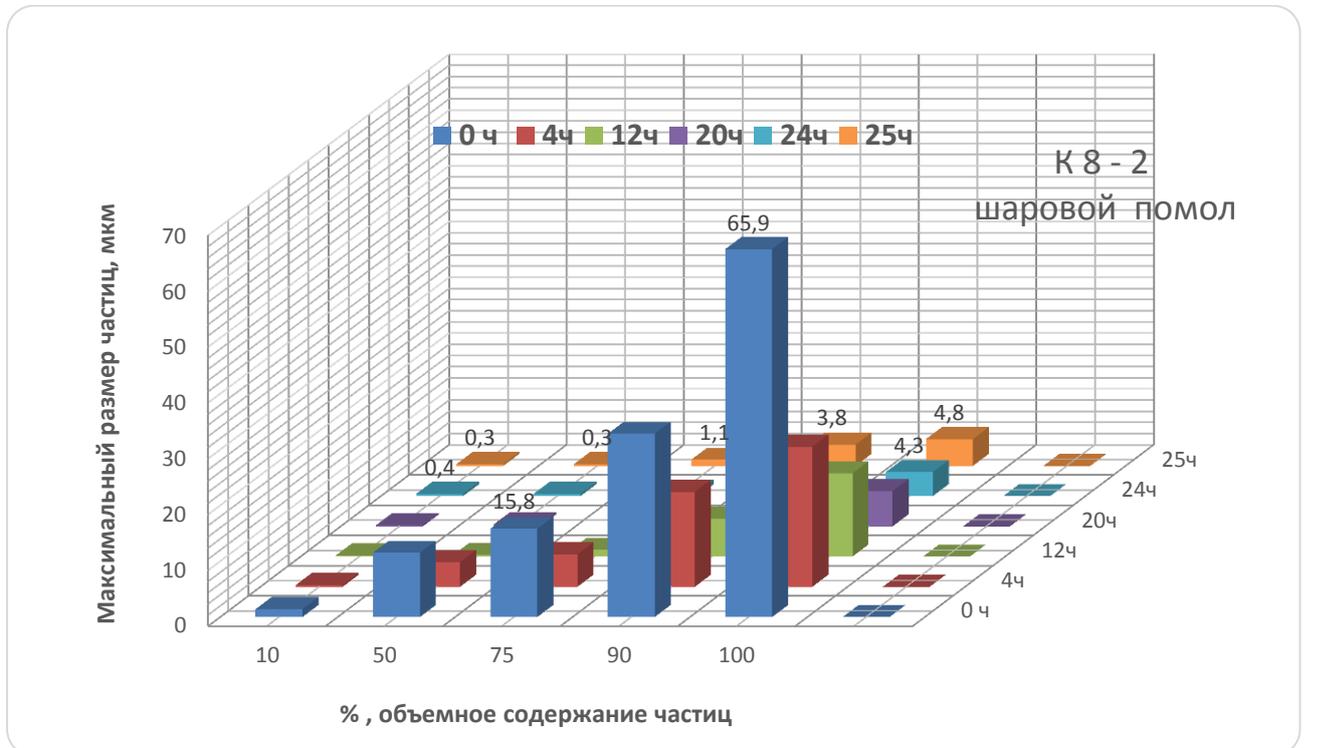


Рисунок 21- Зависимость гранулометрического состава в зависимости от времени помола агломератов частиц порошка К8-2 в шаровой мельнице

Значения удельной поверхности порошков в работе рассматривали в непосредственной связи с пикнометрической плотностью. Эти показатели говорят о состоянии агломератов частиц порошка. Если в результате помола и механоактивации у порошков остается неизменной пикнометрическая плотность и при этом увеличивается значение удельной поверхности, то это значит, что агломераты частиц порошка были «мягкие» и разрушились при помоле. Если агломераты были твердые, то открытие, частичное разрушение жестких мостиков у частиц привело к уменьшению значения пикнометрической плотности по сравнению с плотностью до помола и при этом удельная поверхность незначительно изменилась. Так произошло с порошками марки Т4-1, К8-1, К10-1, М8-1, у которых наблюдается уменьшение пикнометрической плотности после помола в шаровой мельнице (таблица 9) и незначительное увеличение  $S_{уд}$ . Предположительно, у этих порошков имеются твердые агломераты, которые сохраняются даже при применении ультразвука при измерении гранулометрического состава методом лазерной дифракции, гранулометрический состав порошков не меняется после помола, но значение пикнометрической плотности уменьшается. Это происходит от того, что помол открывает внутреннюю развитую поверхность частиц, и поэтому  $U_{пикн.}$  уменьшается, а  $S_{уд}$  увеличивается при неизменном гранулометрическом составе. Эти выводы подтверждаются результатами исследования частиц порошков на электронном микроскопе (рисунок 22).

У порошков Т4-2 и К8-2 и К10-2 наблюдали образование «мягких» агломератов после обжига и помола, так как после помола у этих порошков пикнометрическая плотность не изменялась, а удельная поверхность после помола увеличивалась (таблица 10). У этих порошков была на стадии гидроксидов проведена дезагрегация в виде помола в шаровой мельнице в течение 6 часов с добавкой ПАВ. Результаты гранулометрического состава частиц агломератов у этих порошков (рисунки 19, 21) показали, что размеры агломератов частиц изменились с 6 - 8 мкм до 2 мкм.

Исследование частиц порошков методом сканирующей электронной микроскопии подтвердило этот вывод. Результаты электронно микроскопического исследования представлены на рисунке 19. Окончательный вывод о необходимости проведения дополнительной дезагрегации порошков на стадии гидроксидов можно сделать при окончательном спекании отформованных образцов из этих порошков.

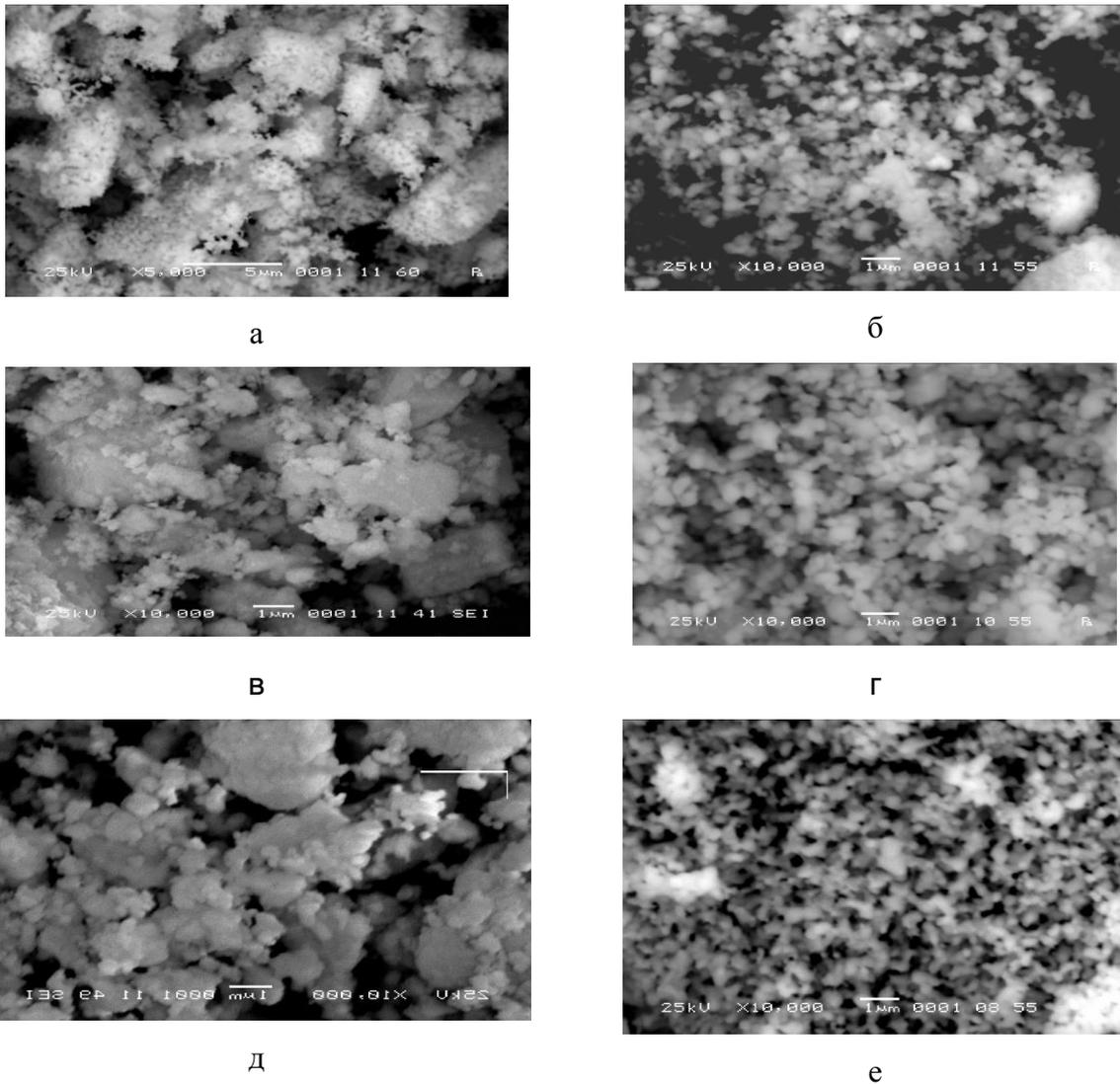


Рисунок 22 – Частицы агломератов а) Т4-1 б) Т4-2 в) К8 - 1; г) К 8 -2; д)К10-1; е) К10.

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 2.5. Химический состав определяли атомно-адсорбционным методом с применением ГОСТ 13997.9-84 для измерения содержания оксидов иттрия, алюминия, кремния, титана, железа, магния.

Таблица 10 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 <sub>2</sub> , мас % (	92,0±0,2	86,7	84, 0±	97,6±0,2
Заданное содержание Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мас %	7,0±0,2	12,0±0,2	15,0±0,2	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 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 <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мас %	<0,02	<0,03	<0,02	<0,02
SiO <sub>2</sub> мас %	<0,01	<0,01	<0,03	<0,01
TiO <sub>2</sub> мас %	<0,01	<0,01	<0,01	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> мас %	<0,02	<0,01	<0,01	<0,01
Na <sub>2</sub> 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 по технологической схеме, представленной на рисунке 10.

По этой технологической схеме была получена партия порошка М8-3 с заданным содержанием оксида магния MgO в пересчете на оксиды в количестве 3,2±0,5 мас %., что соответствует 8 мол%. Результаты измерения химического

состава порошка атомно-адсорбционным методом по Гост 2642-2017 партии М8 - 3, полученной твердофазным методом, в сравнении с партиями М8 - 2, полученными растворным способом осаждения, представлены в таблице 11.

Таблица 11 - Химический состав порошков заданного состава  $ZrO_2$  (3,2 мас % MgO), полученных различными способами осаждения.

Порошки производства АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина	ЧСДЦ	ЧСДЦ
	М8-2	М8-3
Способ получения	Растворный	Твердофазный
$ZrO_2$ , мас % (	97,6±0,2	95,8±0,5
<b>Заданное содержание MgO мас %</b>	<b>3,2±0,5</b>	<b>3,2±0,5</b>
MgO мас %	1,4±0,2	3,2±0,5
$Al_2O_3$ мас %	<0,02	<0,02
$SiO_2$ мас %	<0,01	<0,01
$TiO_2$ мас %	<0,01	0,01
$Fe_2O_3$ мас %	<0,02	<0,01
$Na_2O$ мас %	<0,028	<0,01

Свойства порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом магния, различными способами осаждения представлены в таблице 12.

Таблица 12 - Свойства порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом магния.

№	Марка, Способ получения	До помола					После помола в шаровой мельнице -24ч				
		У пик г/см <sup>3</sup>	Суд м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав, %	ОКР нм	D ср мкм	У пик г/см <sup>3</sup>	Суд м <sup>2</sup> /г	Фазовый состав, %	ОКР нм	D ср мкм
1	М8 - 1 Р	5,97	5,5	М -90 Т -10	М - 40	10,2	5,65	5,6	М - 85 Т - 15	М - 125 Т - 68	8,2
2	М8-2 Р	5,98	3,2	М - 80 Т - 20	М - 17 Т - 40	6,7	5,98	6,0	М - 80 Т - 20	Мон - 17 Терр - 38	2,8
3	М8 - 3 Тв	5,98	2,7	М - 30 Т - 70	М - 14 Т - 38	6,3	5,98	6,2	М -20 Т - 76 К -15	М - 12 Т - 35 К -40	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 Р- растворный способ получения, ТВ-твердофазный способ получения порошков

### 2.3 ПОМОЛ И ИЗМЕРЕНИЕ СВОЙСТВ ПОРОШКА ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ, СТАБИЛИЗИРОВАННЫЙ ОКСИДОМ КАЛЬЦИЯ

Порошок  $ZrO_2$  (5,5 мас% CaO) СТ0 68051575.007-2018 был получен методом индукционного плавления. Порошок поставлялся в виде кусков и был подвергнут вибро помолу на мельнице ОТА603 в карманах с футеровкой и с мелющими шарами из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

На порошке были измерены пикнометрическая плотность, удельная поверхность, фазовый состав порошка. Результаты измерения свойств представлены в таблице 13.

Таблица 13 - Свойства порошка ЧСДЦ (CaO) , полученного вибропомолом.

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

С помощью помола в вибро- мельнице получили порошок ЧСДЦ(CaO), с гранулометрическим составом , представленным на рисунке 23 и в таблице 14.

В результате вибро помола порошка ЧСДЦ (CaO) в течение 6 часов все куски были размолоты в порошок. Размеры частиц порошка достигли значения в среднем 35 мкм. Гранулометрический анализ показал, что процесс измельчения частиц порошка происходил после 4 - 6 часов помола и в дальнейшем до 16 часов средний размер частиц достиг значения 8-15 мкм.

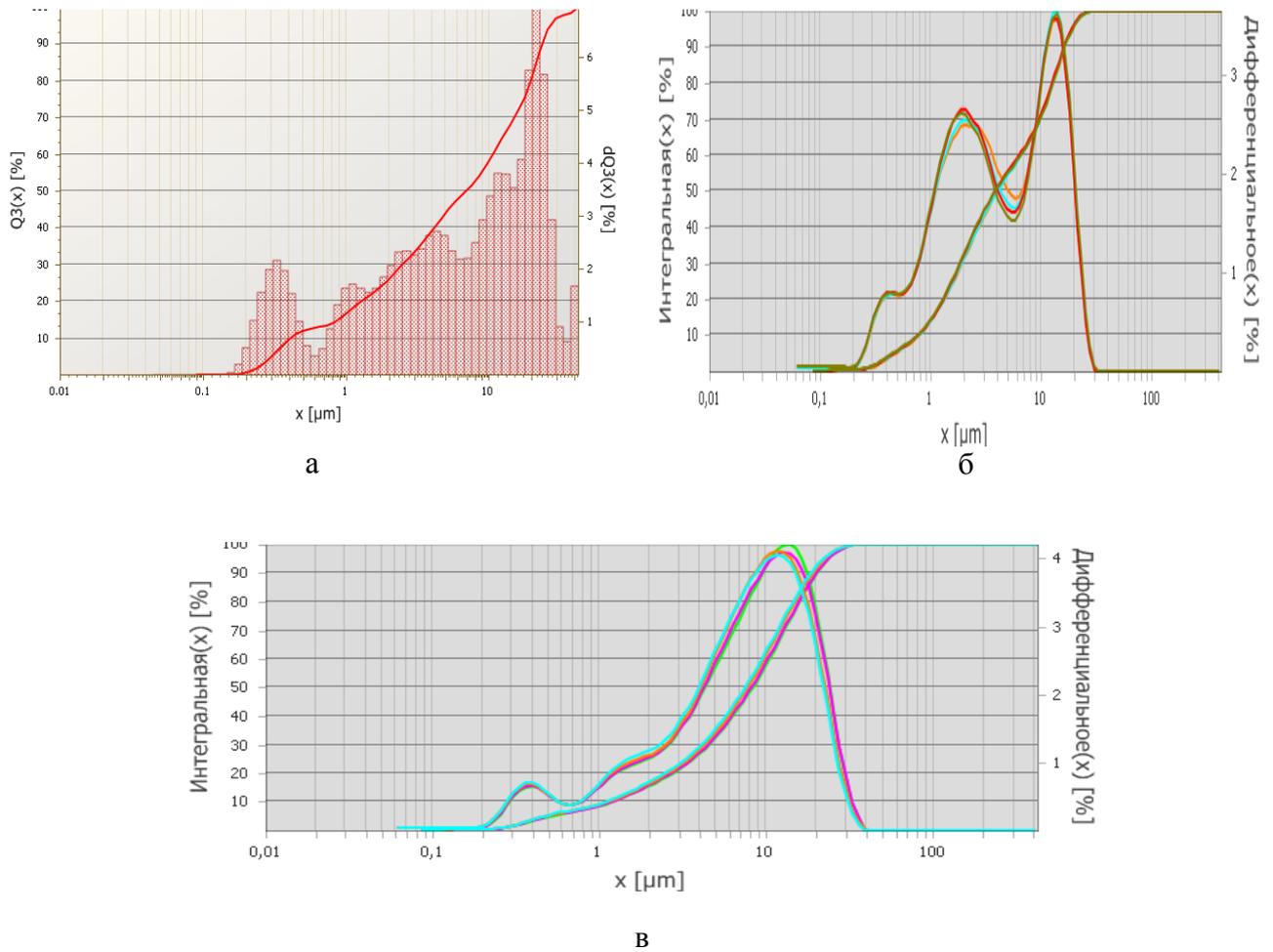


Рисунок 23 – Распределение частиц агломератов порошка порошка  $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$  по размерам после вибро- помола в течение 4 ч - а), 6ч - б), 16ч - в), где  $X$ -размер частиц агломератов.

Таблица 14 - Значения распределения частиц по размерам порошка ЧСДЦ (CaO)

Порошок ЧСДЦ (CaO) Интервал значений размеров частиц, мкм	Количество, %		
	4ч вибропомола	6ч вибропомола	16ч вибропомола
5	0,3	0,3	0,1
10	1,1	0,7	0,3
25	3,6	2,8	1,6
50	22,0	18,9	3,5
75	28,6	14,7	7,2
90	37,0	23,3	14,8
95	52,0	25,1	15,0
99,9	68,5	45,6	16,1
Dc	40,2	35,4	8,0

## 2.4 ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ ИОНОПРОВОДЯЩЕЙ КЕРАМИКИ ИЗ ХИМОСАЖДЕННЫХ ПОРОШКОВ

На рисунке 24 представлена технологическая схема получения образцов наноструктурной керамики на основе  $ZrO_2-Y_2O_3$ .



Рисунок 24 - Технологическая схема изготовления образцов

### 2.4.1 ПРИГОТОВЛЕНИЕ ШЛИКЕРА ДЛЯ ПЛЕНОЧНОГО ЛИТЬЯ ИЗ ПОРОШКОВ $ZrO_2-Y_2O_3$ .

В качестве метода формования для получения образцов наноструктурной керамики в работе выбрали способ пленочного литья шликера на движущуюся подложку. Шликер представляет собой густую суспензию, состоящую из смеси керамического порошка и временной технологической связки (ВТС). ВТС для пленочного литья имеет многокомпонентный состав:

- связующее, компонент соединяющий и удерживающий частицы порошка вместе после получения пленки;
- растворители в которых растворяется связующее и остальные компоненты ВТС;

- пластификатор, компонент, обеспечивающий эластичность пленки после удаления из нее растворителей, что происходит при литье и сушки пленки в установке;

- ПАВ служит для улучшения смачиваемости частиц керамического порошка, для удержания частиц во взвешенном состоянии, что увеличивает стабильность шликера (расслоение отсутствует).

Выбор ВТС для дальнейшего формования пленок на движущуюся подложку осуществляли методом подбора и оптимизации с целью получения необходимой толщины 300 мкм пленки из порошков марки TR 4, T4A, K8, K10. В качестве связующего выбрали поливинилбутираль (ПВБ) марки ПШ-1 (ГОСТ 9439-85), который обладает лучшими пленкообразующими свойствами. В качестве растворителя для ПВБ выбрали этиловый спирт (ГОСТ 55878-2013), который хорошо растворяет ПВБ без остатка и способствует улучшению смачиваемости частиц керамического порошка ПАВ. Вторым растворителем, который является разбавителем шликера для оптимальной вязкости для литья является трихлорэтилен (ГОСТ 9976 -94)

В качестве пластификатора использовали дибутилфталат марки «Ч» (ГОСТ 8728-88), представляющий бесцветную маслянистую жидкость. Этот пластификатор обладает малой летучестью и высокими пластифицирующими свойствами и снижает прилипание отлитой пленки с движущейся лентой.

В качестве ПАВ в шликере для пленочного литья использовали полиоксиэтилен – алкиламид марки «Синтаמיד - 5», ТУ 2483 - 064 - 05807977-2003. Добавка синтамида увеличила адгезию ПВБ с твердыми частицами порошка, что позволило снизить количество связующего с 3,2 до 2,7 мас. %.

Для получения гомогенного, стабильного шликера компоненты ВТС добавляли и смешивали в пропорции, которая представлена в таблице 15.

Готовый шликер получали путем перемешивания в течение 1,5 минуты и удаления газовых пузырьков в течение 1,5 минуты из жидкой суспензии на

планетарном миксере Курабо марки КК-2000, внешний вид которого представлен на рисунке 25.

Таблица 15 - Состав порошка с временной технологической связкой (ВТС)

№ компонента	Название компонента шликера	Количество, %
1	Порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия	65-68
2	Поливинилбутираль (ПВБ)	2,5-2,7
3	Дибутилфталат (ДБФ)	2,8-3,0
4	Этиловый спирт	8 - 8,5
5	Трихлоэтилен	16 - 18
6	Синтаמיד	0,06-0,08



Применение этого оборудования позволило заменить длительную

операцию вакуумирования шликера. Ранее при вакуумировании (до 20-30 минут) происходило интенсивное испарение трихлорэтилена и этилового спирта и из-за этого вязкость шликера резко возрастала и снижалось качество отлитой пленки.

Экспериментально установлено, что вязкость шликера для литья качественных пленок должна быть 60-80 пуаз.

Рисунок 25 - Планетарный миксер КК-2000 Kurabo Mazerustar

#### 2.4.2 ПЛЕНОЧНОЕ ЛИТЬЕ НА ДВИЖУЩУЮСЯ ПОДЛОЖКУ.

Литье шликера проводили на установке С-1 фирмы «CARO» (рисунок 26) на движущуюся майларовую подложку (полиэтилентерефталат ПЭТ). ПЭТ удовлетворяет требованиям: имеет гладкую поверхность, без трещин, складок и резко выраженных продольных и поперечных полос; не вступает в химическое

взаимодействие с компонентами шликера; не дает усадки при сушке пленки в установке.



а

б

Рисунок 26 - Установка пленочного литья с загрузочным резервуаром б) литье пленки

Литье пленки проводили из резервуара через дозирующее устройство, в котором с помощью лазера поддерживается постоянный заданный уровень шликера. Толщину высушенной пленки регулировали с помощью изменения расстояния от металлического ракеля до поверхности подложки. Расстояние задавали с помощью измерительных щупов исходя из практических данных. Толщина пленки зависит от скорости подачи конвейера установки с майларовой подложкой. Пленку из приготовленного шликера на основе порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, получали толщиной (250 - 270) мкм при скорости движения конвейера 0,3 м/ч.

Налитый шликер движется внутри литьевой установки и проходит несколько зон сушки, в которых происходит превращение разлитого шликера в пластичную пленку.

Первая зона это зона входа отлитого шликера, где происходит интенсивное испарение легких фракций компонентов шликера, в основном испарителей. Вторая зона – зона сушки инфракрасным излучением, в которой растворители испаряются не только с поверхности, но и из внутренних слоев пленки. В этой зоне создаются условия, предотвращающие образование трещин при дальнейшей сушке пленки. В третьей зоне установки находится зона вентиляторной сушки, в которой подается подогретый воздух до (45-47)° С

против движения конвейера с пленкой. После сушки пленки во всех зонах пленка хорошо отделяется от майларовой подложки. Высушенная пленка вместе с майларовой подложкой может храниться в шкафу сухого хранения в течение полгода, при этом не теряет своих свойств. Полученная так называемая «сырая пленка» из всех порошков имела белый цвет, поверхность пленки получили ровной гладкой без включений, пузырей, трещин, раковин и расслоений.

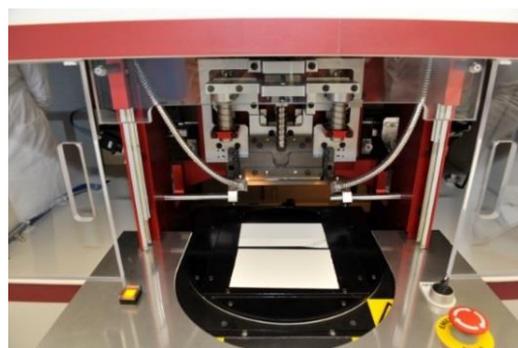
#### 2.4.3 ПОДГОТОВКА ОБРАЗЦОВ «СЫРОЙ» ПЛЕНКИ ДЛЯ ОТРАБОТКИ СПЕКАНИЯ С СОХРАНЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРЫ

Из листов «сырой» пленки из нанокристаллических порошков на основе диоксида циркония, стабилизированных оксидом иттрия, различающихся количеством оксида иттрия и разным гранулометрическим составом вырезали образцы квадратов 60 x 60 x 0,3 мм на установке резки РТС СТ 07001. Внешний вид установки и образцов сырой.

На образцы «сырой» пленки методом трафаретной печати было нанесено металлизированное покрытие из платиновой пасты. Пасту наносили с применением металлических сетчатых трафаретов из нержавеющей стали с окном сетки в 40 мкм и диаметром нитей сетки 25мкм. В состав платиновой пасты входил порошок платины марки ППл 65%, порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия - 7%, связующее ПВБ 2,7-3 % и растворитель - терпинеол – остальное от 100%. Внешний вид установки резки и пленки представлены на рисунке 27.



а



б

Рисунок 27 - Внешний вид установки резки а), загрузочный стол с пленкой и с вертикальными ножами б).

#### 2.4.4 СПЕКАНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы сырой пленки поместили на пористые подложки из оксида алюминия с отрытой пористостью до 40% и накрыли такой же подложкой. В процессе последующего спекания происходило выгорание ВТС из пленки и пасты до 1000°C. После 1000° С происходило твердофазное спекание частиц диоксида циркония. Спекание проводили в высокотемпературной печи марки НТ64/17 фирмы «Nabertcherm», рисунок 28.



Рисунок 28 - Высокотемпературная электрическая печь

Режимы спекания были выбраны исходя из окончательной цели –получить наноструктуру с максимальной плотностью и с минимальной открытой

пористостью (до 0,02%). Задача спекания керамики с наноструктурой - сохранение нанокристаллитов, предотвращения их укрупнения свыше 100 нм. Это возможно, когда спекание происходит с высоким темпом нагрева, достаточно быстро. Экспериментальное исследование по спеканию было проведено по следующей методологической схеме, представленной на рисунке 29.

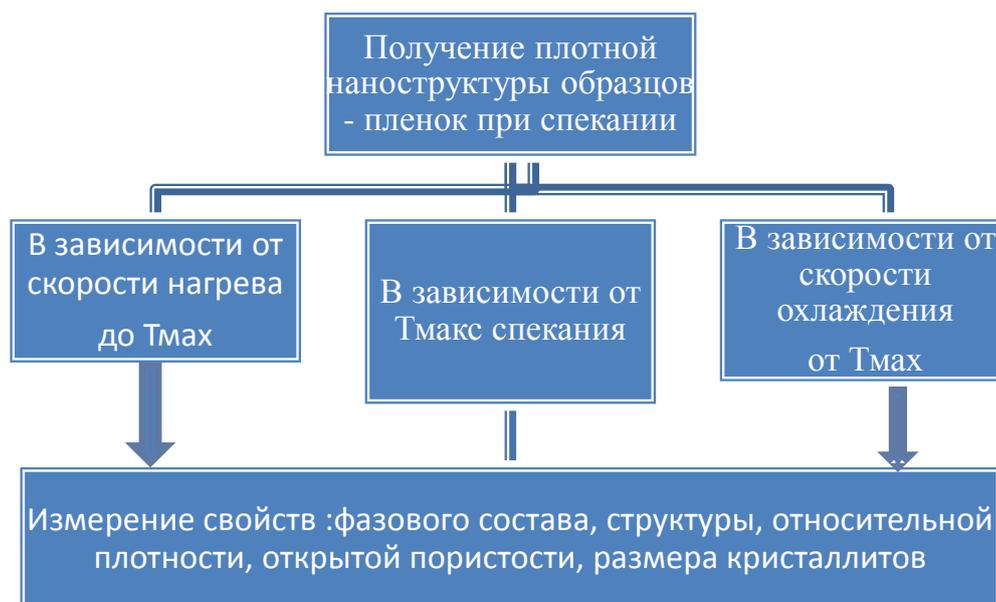


Рисунок 29 - Методологическая схема проведения исследования по спеканию экспериментальных образцов пленок из диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия с различным содержанием.

#### 2.4.5 ИЗМЕРЕНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ И ФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ. ИЗМЕРЕНИЕ ИОННОЙ ПРОВОДИМОСТИ

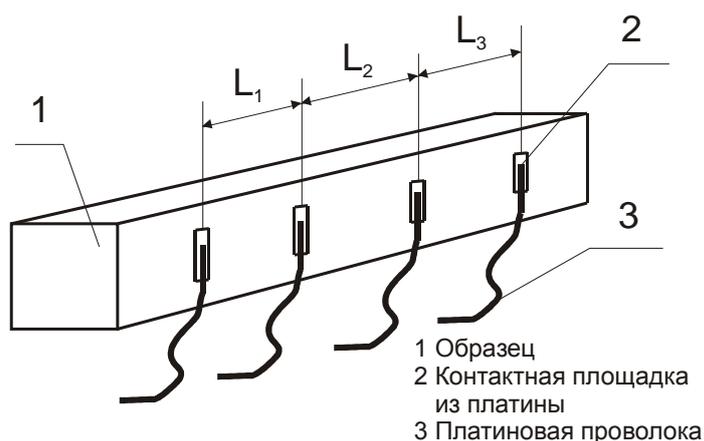
Измерение фазового состава проводили рентгенографическими методами, размер кристаллитов измеряли методом ОКР, исследование структуры образцов спеченных пленок проводили с помощью электронной микроскопии.

Измерение удельного сопротивления при температуре является в данном случае физической величиной, характеризующей уровень ионной проводимости твердых электролитов из диоксида циркония. Для методики измерения ионопроводящих свойств твердых электролитов важно такое свойство, как

возможность проводить измерения на образцах произвольной и сложной формы. Поэтому в качестве аналога выбран способ измерения удельного сопротивления и электропроводимости по классической четырехзондовой схеме.

Измерение производили при постоянном токе. Диапазон измеряемых значений от 1 до 200 Ом·см при относительной погрешности 4% в диапазоне температур от 350<sup>0</sup>С до 1000<sup>0</sup>С. Метод основан на измерении разности потенциалов между двумя контактными площадками на поверхности контролируемого образца, при пропускании электрического тока определенной величины через две другие контактные площадки. В методике существуют два способа проведения измерений, которые различаются расположением контактных площадок на образце и расчетными формулами. Первый метод применяется, когда образец имеет большие линейные размеры или трудноопределимую либо переменную площадь поперечного сечения, но при этом поперечное сечение достаточно велико. Второй метод применяется, когда поперечное сечение образца мало и есть достаточно протяженная область, где сечение остается постоянным.

Образцы получали методом пленочного литья, нанесением проводящих контактов методом трафаретной печати из пасты на основе порошка платины и дальнейшим спеканием при температуре, обеспечивающей высокую относительную плотность и сохранение наноструктуры до 100нм. Образцы имели толщину 250-270 мкм. Контактные площадки наносили на поверхность образца в виде четырех полосок шириной не более 0,5 мм и не регламентируемой длиной, например, 2-3 мм (рисунок 30).



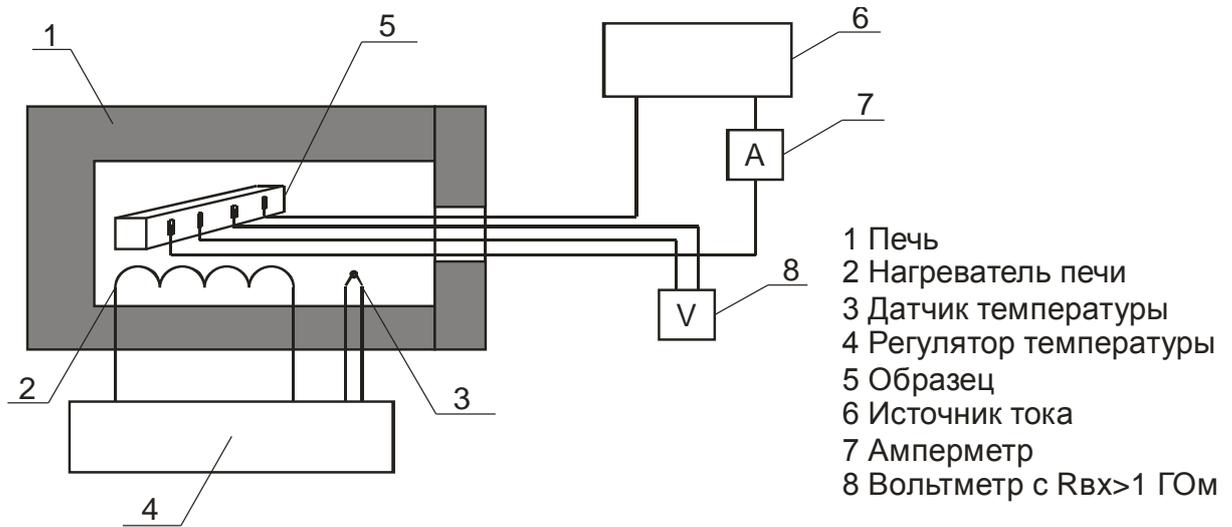


Рисунок 30 – Блок-схема установки измерения удельного сопротивления

Производить вычисления удельного сопротивления по формуле

$$\rho = \frac{U}{I} \cdot 2 \cdot \left( \frac{1}{L_1} - \frac{1}{L_1 + L_2} - \frac{1}{L_2 + L_3} + \frac{1}{L_3} \right)^{-1}, \quad (5)$$

при использовании первого метода, или по формуле

$$\rho = \frac{U \cdot S}{I \cdot L_2}, \quad (6)$$

Где  $\rho$  - удельное сопротивление Ом · см;

$L_1$  и  $L_3$  – расстояние между крайними и ближайшими к ним внутренними контактами,  $L_2$  – расстояние между внутренними контактами, см;

$S$  - площадь поперечного сечения образца, см<sup>2</sup>;

$I$  – ток, 1-3 А;

$U$  – напряжение на средних контактах, В.

Удельную электропроводимость твердого электролита по формуле

$$\chi_{уд} \equiv \frac{I}{R_{yy}} \quad (7)$$

Данная методика является общепризнанной и самой распространенной при измерении электропроводности электролитов по постоянному току.

#### 2.4.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ОТКРЫТОЙ ПОРИСТОСТИ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ОБРАЗЦОВ ПОСЛЕ СПЕКАНИЯ

Кажущуюся плотность, открытую пористость и водопоглощение спеченных образцов определяли методом гидростатического взвешивания в соответствии с ГОСТ 2409-95. В качестве жидкости применяли дистиллированную воду. Каждый образец последовательно взвешивался на аналитических электронных весах.

Сущность метода заключается в определении:

- массы сухого образца путем взвешивания его на воздухе, Мс;
- объема пор путем взвешивания образца насыщенного водой, Мн;
- объема образца методом гидростатического взвешивания, Мг

Кажущуюся плотность  $\gamma$ , г/см<sup>3</sup>, вычисляли по формуле:

$$\gamma = M_c \cdot \gamma_{\text{воды}} / M_n - M_g, \quad (8)$$

Открытую пористость вычисляют по формуле:

$$P = (M_n - M_c) / (M_n - M_g) \cdot 100, \quad (9)$$

Водопоглощение W, % вычисляли по формуле:

$$W = (M_n - M_c) / M_c \cdot 100, \quad (10)$$

#### 2.4.7 ОПРЕДЕЛЕНИЕ КРИТИЧЕСКОГО КОЭФФИЦИЕНТА ИНТЕНСИВНОСТИ НАПРЯЖЕНИЙ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Критический коэффициент интенсивности напряжений керамических материалов K<sub>1C</sub> определяли методом измерения величины критической нагрузки при изгибе образцов с надрезом в условиях хрупкого разрушения.

Образцы в виде спеченных параллелепипедов с надрезом подвергали испытаниям на 3-точечный изгиб на универсальной испытательной машине 1958У-10 с жесткой системой нагружения, при скорости деформирования мм/мин.

Испытания проводили при комнатной температуре при расстоянии между внешними опорами нагружающего устройства 1,5мм/мин. Погрешность измерения не превышала  $\pm 0,1\%$ .

Расчет величины K1C рассчитывали по формуле:

$$K1c = 3P^{1/2} b h^2 * Y(a/h) * \sqrt{a}; \quad (11)$$

где P - величина критической нагрузки, Мпа ;

l - расстояние между опорами, м;

b - ширина образца, м;

h - высота образца, м;

a - глубина надреза образца, м;

Y - тарировочная функция, которая рассчитывается по соотношению a/h

## 2.5 ОБОРУДОВАНИЕ И ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНОЙ ТЕРМОСТОЙКОЙ КЕРАМИКИ ИЗ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ЧСДЦ (ZrO<sub>2</sub>-MgO , ZrO<sub>2</sub>-CaO)

Анализируя работы различных исследователей [3, 6, 19, 27, 41, 42, 49, 67, 75, 76, 84], определили направления исследования для получения наноструктурных термостойких материалов на основе диоксида циркония.

Для выполнения вышеперечисленной цели необходимо:

- использовать в качестве исходных нанокристаллические порошки с меньшей степенью агломерации;
- использовать в качестве добавки порошки , отличающиеся по размеру и по химическому составу;
- разбивать процесс обжига на две стадии, включающие охлаждение с высоким темпом;

- применять в качестве метода формования прочного каркаса с заданным уровнем пористости – холодное изостатическое прессование (ХИП).

Исходя из выявленных направлений обозначилась следующая задача - провести исследования по синтезу керамики на основе нанокристаллического порошка из  $ZrO_2$ –  $MgO$  с добавками более крупного порошка на основе  $ZrO_2$ –  $CaO$ . Для получения термостойкой структуры наиболее приемлем механизм полиморфного превращения в системах  $ZrO_2$ - $CaO$ ,  $ZrO_2$ -  $MgO$  происходящий при двух стадийном спекании с высоким темпом охлаждения.

В работе порошок ЧСДЦ ( $CaO$ ) подвергали вибропомолу с измерением гранулометрического состава после 4, 6, 16 часов помола. Результаты измерения гранулометрического состава представлены в таблице 14 и на рисунке 17.

В работе в качестве исходных применили порошки ЧСДЦ ( $CaO$ ) после 6 часов вибро помола со средним размером частиц 30-35 мкм и после 16 часов вибропомола со средним размером частиц порошка 8-15 мкм, свойства которых представлены ранее в главе 2.3 и таблице 13, и ЧСДЦ ( $MgO$ ) со средним размером частиц агломератов 2-5 мкм, состоящих из кристаллитов с размерами до 25-30 нм, полученного твердофазным осаждением, свойства которого представлены в главе 2.3 и таблице 13.

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 по следующей технологической схеме (рисунок 31).

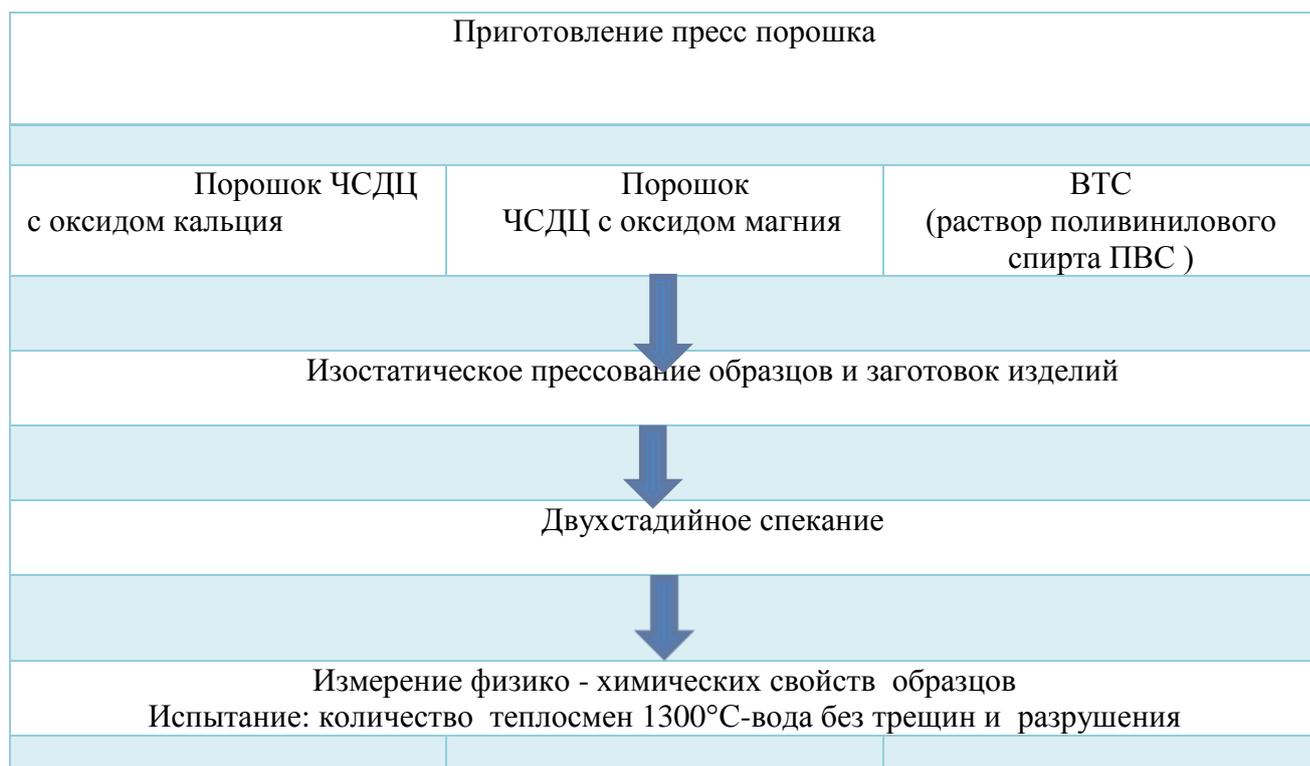


Рисунок 31 - Технологическая схема изготовления образцов из наноструктурной керамики на основе ЧСДЦ (MgO) с добавками ЧСДЦ (CaO)

### 2.5.1. ПРИГОТОВЛЕНИЕ ПРЕССПОРОШКА .

В качестве метода прессования выбрали способ изостатического прессования в специальной формовой оснастке. Для проведения прессования необходимо к смеси исходных порошков добавить временную технологическую связку (ВТС), которая является пластичной прослойкой при прессовании частиц порошков.

В качестве исходных применяли порошки, химический состав, которых представлен в таблице 16 .

Таблица 16 - Состав исходных порошков

Наименование порошка	ЧСДЦ (MgO)	ЧСДЦ (CaO)
ZrO <sub>2</sub> , мас%	96-97,5	94-96
MgO, мас%	2,5 - 4	-
CaO, мас%	-	4 - 6

Помол порошков проводили в отдельных шаровых мельницах до заданных размеров частиц. Порошок ЧСДЦ (MgO) помололи до размера частиц, находящихся в диапазоне от 2 до 5 мкм более 75%, а порошок ЧСДЦ (CaO) применяли с различной дисперсностью 30-35 мкм после 6 часов помола и 8 -15 мкм более 75% после 16 часов помола ( рисунок 20 б, в и таблица 14).

Затем порошки смешивали в определенных соотношениях смесей 100/0; 20/80; 25/75; 30/70; 40/60; 70/30; 80/20 0/100 ЧСДЦ (CaO) и ЧСДЦ (MgO) соответственно. Равномерное распределение ВТС среди частиц порошка, различной дисперсности важная и сложная задача. Из этих смесей были приготовлены пресс порошки с добавкой водного раствора поливинилового спирта в количестве до 1 мас %. Увлажнение порошка путем добавления пластификаторов повышает подвижность частиц порошка и снижает трение между частицами и материалами формовой оснастки. Смешение смесей с ВТС проводили на диссольтвере марки CN10 производства (Германия) с помощью мешалки в виде фрезы (рисунок 32) .



а



б

Рисунок 32 - Внешний вид диссольтвера а) и мешалки б ) для смешения исходных порошков с ВТС.

Смешанную массу продавливали через сито с капроновой сеткой с определенным размером ячейки и получали пресспорошок в виде гранулята с остаточной влажностью до (0,8-1) мас %. Порошок сушили на воздухе и

упаковывали в герметичный пакет с вакуумным замком с целью сохранения процента влажности в смеси.

## 2.5.2 ФОРМОВАНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЗАГОТОВОК ИЗДЕЛИЙ МЕТОДОМ ХИП.

Холодное изостатическое прессование порошка в эластичной оболочке под действием всестороннего обжатия с помощью жидкости называется гидростатическим. При гидростатическом прессовании пресс порошок засыпали в полиуретановые оболочки формовой оснастки, помещали в камеру гидростата, в котором создавали требуемое давление жидкостью с помощью насоса высокого давления (рисунок 33).



Рисунок 33 – Внешний вид установки ХИП

Прессование порошка происходило в герметичной эластичной форме, что обеспечивает равномерное сжатие всего объема, и как следствие отсутствие локальных областей с концентрацией напряжений, возникающих при деформации и как результат вызывающих растрескивание спрессованной заготовки. При этом виде прессования почти отсутствует трение частиц порошка о стенки полиуретановой оболочки, так как стенки перемещаются вместе с частицами. Этим способом получают равноплотные заготовки. Образцы и заготовки втулок, тиглей прессовали при давлении  $P=100$  Мпа. При этом давлении получали заготовки образцов и втулок без дефектов, свойственных изостатическому прессованию (расслоений, трещин, осыпаний кромок, образование шеек).

При этом виде прессования почти отсутствует трение частиц порошка о стенки полиуретановой оболочки, так как стенки перемещаются вместе с

Методом гидростатического прессования были изготовлены заготовки тиглей, втулок, тиглей для драгметаллов (рисунок 34)



а



б



в



г



д



е

Рисунок 34 - Внешний вид технологической оснастки для формования методом ХИП и заготовок изделий: оснастки а) и заготовок тиглей для расплавления спечсплавов б); оснастки в) и заготовок втулок для установки распыления расплавов металлов г), оснастки д) и заготовок тиглей, для плавки драг металлов е).

### 2.5.3 СПЕКАНИЕ ОБРАЗЦОВ И ЗАГОТОВОК ИЗДЕЛИЙ

Проведение процесса спекания в две стадии - двухстадийное спекание - является одним из эффективным и технически доступным способом получения материалов на основе диоксида циркония с контролируемым размером

наноструктурных элементов, которые выпадают в больших зернах при полиморфном превращении [10, 11].

Спекание порошковых заготовок проводили в высокотемпературной электрической печи NT64/17 фирмы Nabertherm с нагревателями из дисилицид молебдена ( $\text{MoSi}_2$ ). Печи с такими нагревателями позволяют проводить режимы спекания с высокими темпами нагрева до  $680\text{-}700^\circ/\text{ч}$  (за 2,5ч до  $T_{\text{max}} 1700^\circ \text{C}$ ) и охлаждения (до  $600^\circ/\text{ч}$ ). Режимы нагрева и охлаждения по которым проводили спекание спрессованных заготовок изделий из смеси порошков, различных составов представлены на рисунке 35.

Окончательный обжиг заготовок проводили несколькими способами:

Первый способ – термообработка в одну стадию с постепенным нагреванием до температуры спекания и с медленным темпом охлаждения со скоростью до  $50\text{-}300^\circ/\text{ч}$ ;

Второй способ - двухстадийный обжиг с быстрым темпом нагрева со скоростью  $350^\circ/\text{ч}$  до температуры равной температуре эксплуатации  $1700^\circ\text{C}$ , а затем с быстрым темпом охлаждения (до  $600^\circ/\text{ч}$ ) до области температуры ( $1400^\circ\text{C}$ ) образования наноструктурных элементов в объеме керамики с выдержкой при этой температуре в течение 2, 4, 5 часов.

Третий способ – двухстадийный обжиг с быстрым темпом нагрева со скоростью  $350^\circ/\text{ч}$  до температуры равной температуре эксплуатации  $1700^\circ\text{C}$ , а затем с быстрым темпом охлаждения (до  $600^\circ/\text{ч}$ ) до температуры ( $1000^\circ\text{C}$ ) образования наноструктурных элементов в объеме керамики с выдержкой при этой температуре в течение от 2 до 4 часов (Рисунок 35).

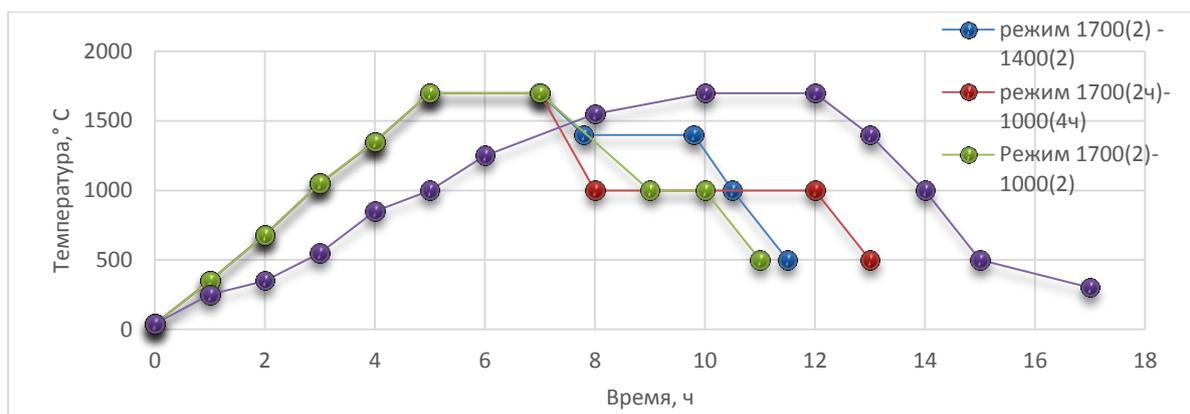


Рисунок 35 - Режимы спекания экспериментальных заготовок изделий (тигли, втулки, сопла)

#### 2.5.4. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФИЗИЧЕСКИХ, ТЕРМОСТОЙКИХ СВОЙСТВ СПЕЧЕННЫХ ОБРАЗЦОВ.

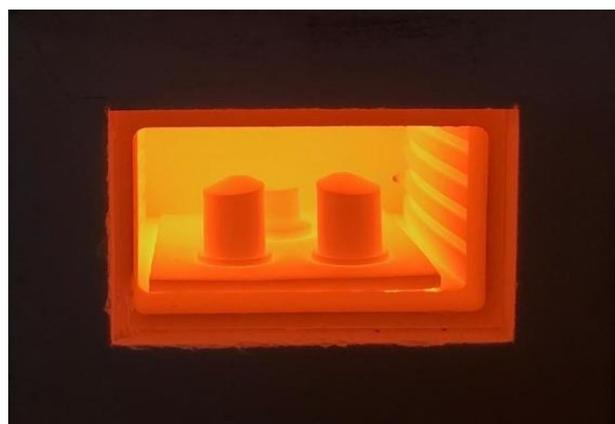
Образцы были изготовлены из смеси порошков диоксида циркония, стабилизированного оксидами магния и кальция, в различных соотношениях и отформованы холодным изостатическим прессованием (ХИП).

На образцах после спекания были определены: фазовый состав и область когерентного рассеяния (ОКР) кристаллических фаз на установке ДРОН-6,0 при  $\text{CuK } \alpha$  излучении и никелевом фильтре с применением программы «PowderCell 2.23»; кажущаяся плотность и открытая пористость методом гидростатического взвешивания в воде [18].

Термостойкость образцов оценивали как сохранение целостности без появления трещины и разрушения при нагревании образцов в электрической печи и выдержке при температуре 1300 °С в течение 15 минут при закалке в воду (20-25°С) до появления трещины и разрушения заготовок тиглей и втулок (рисунок 36). Применяли метод определения термостойкости как определения числа теплосмен без трещин и разрушения [15].



а



б



б



в

Рисунок 36 – Спеченные заготовки тиглей а) и заготовки при термоциклах в печи б) при  $1300^{\circ}\text{C}$  – вода; внешний вид тиглей при погружении в воду б) и в).

В работе была исследована микроструктура заготовок с различными значениями открытой пористости, установлена эволюция фазового состава спеченной керамики.

## ГЛАВА 3. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 3.1 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, ФОРМИРОВАНИЯ ПЛОТНОЙ НАНОСТРУКТУРЫ ПРИ СПЕКАНИИ ИЗ ХИМОСАЖДЕННЫХ ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ .

В этой главе представлены результаты исследований процессов фазообразования и формирования плотной наноструктуры при термообработке с

определенными режимами спекания образцов пленок, полученных из химосаженных порошков по технологии, представленной в главе 2.1.

Целью исследования было определения оптимальных режимов спекания для получения плотной наноструктуры из порошков различных составов системы  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  с фазовым составом, который при температурном воздействии в области  $(850-1000)^\circ C$  остается неизменным.

Задачей этого исследования было исследование эволюции фазового состава, структуры, относительной плотности, размера кристаллитов. Окончательный выбор режимов спекания возможен после исследования проводящих свойств спеченных образцов. Оценку фазовой и структурной устойчивости дает анализ результатов проведения длительных испытаний в области температур  $800-850^\circ C$ .

Началом исследования по получению плотной наноструктуры керамических образцов – пленок явилось определение зависимости усадочных кривых в области температур  $(900-1650)^\circ C$ . Спекание было проведено со скоростью  $350^\circ C/ч$ . Усадочные кривые при спекании керамических образцов – пленок из нанокристаллических порошков различных составов представлены на рисунке 37.

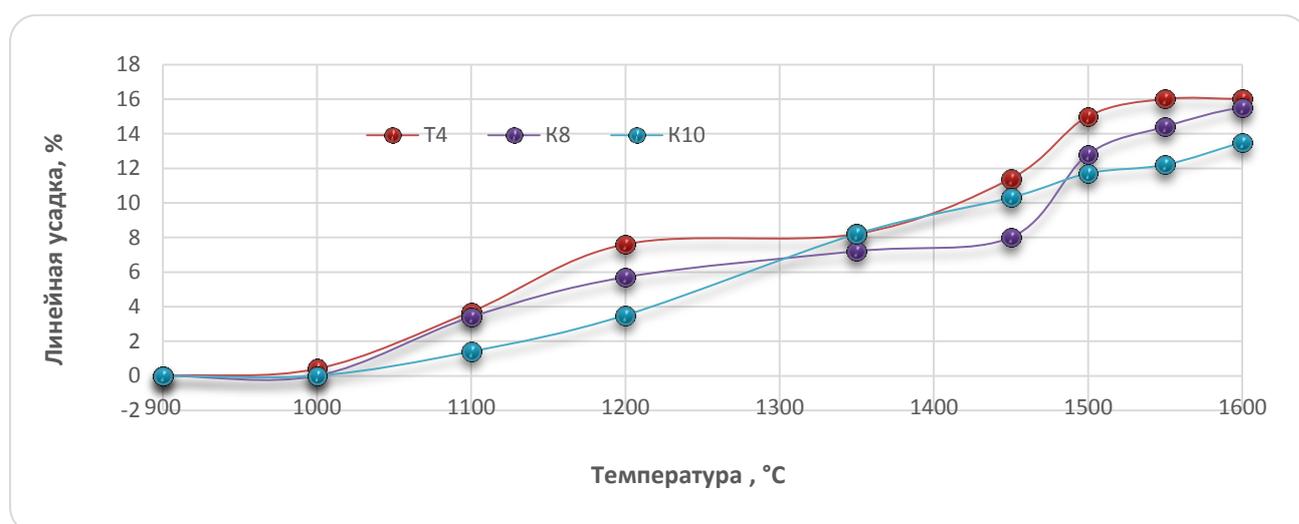


Рисунок 37 - Зависимость линейной усадки образцов керамических пленок различных составов при спекании от  $900^\circ C$  - до  $1650^\circ C$ .

Результаты определения усадочных кривых позволили определить температуры, при которых образцы различных составов активно спекаются. Наблюдается следующее поведение образцов при спекании. Линейная усадка у образцов из материала Т4 имеет максимальное значение при 1550°C, а у образцов из полностью стабилизированного диоксида циркония К8 – при 1600°C, у К10 – при 1650°C. Эти значения температуры были выбраны для дальнейшего проведения исследования по оптимизации режимов спекания с целью определения оптимальной скорости нагрева для получения плотной наноструктуры при спекании. В качестве критериев, по которым определяли получение плотной наноструктуры были выбраны: предельные размеры кристаллитов и относительная плотность.

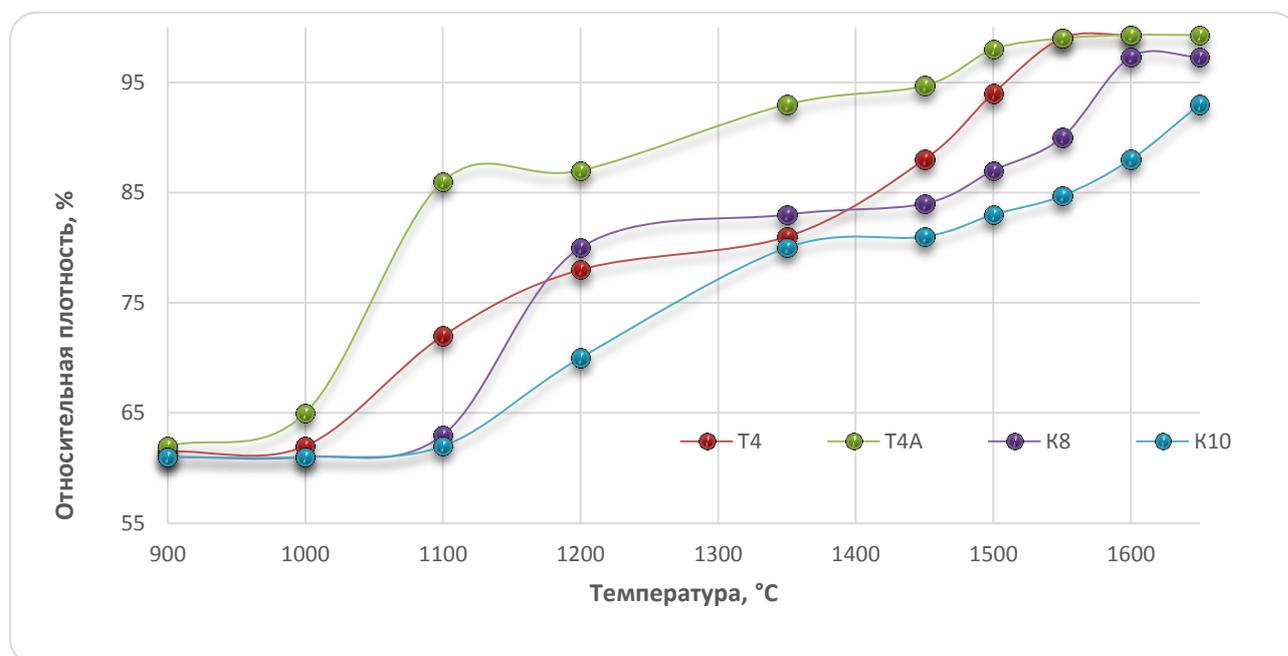


Рисунок 38 – Зависимость относительной плотности образцов различных составов от температуры спекания.

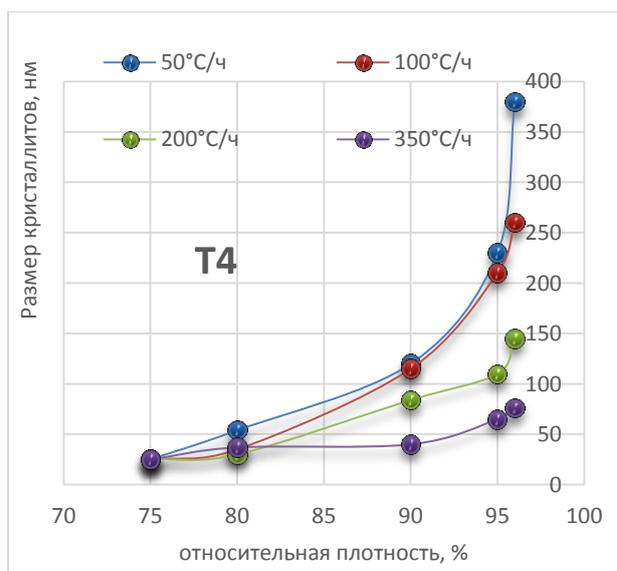
Результаты исследования фазообразования, механических свойств при различных скоростях нагрева образцов керамических пленок толщиной 250 - 270 мкм из порошков различных составов представлены в таблице 17

Таблица 17 – Свойства спеченных пленок из порошков  $ZrO_2-Y_2O_3$ .

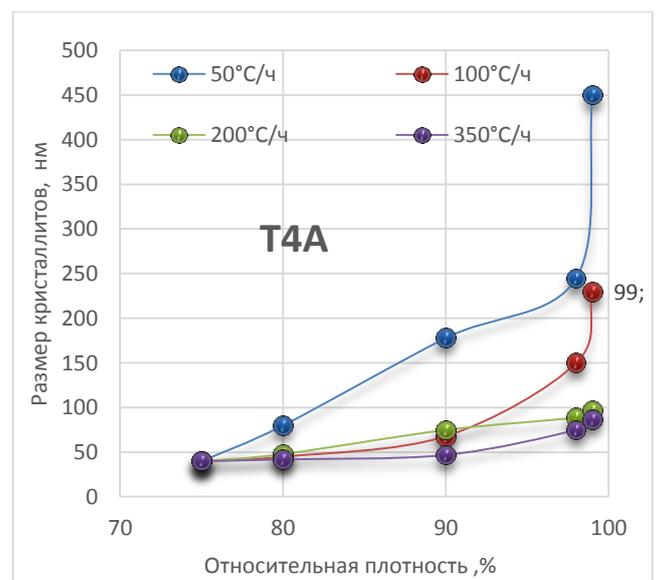
№	Марк а	Свойства исходного порошка		Скорость нагрева до $T_{max}$ °/ч	$T_{max}$ °С выдерж-ка, ч	Скорость охлаждения °/ч	Свойства спеченной керамики		
		Фазовый состав, %	ОКР, нм				Фазовый состав, %	ОКР, нм	$K_{Ic}$ , $1/2$ Мпа*м
1	Т4	М- 8 Т - 92	М-10 Т-35	100	1550 (2ч)	100	М - 39 Т - 45 К - 16		5-6
				100		600	М- 32 Т- 49 К - 19		7
				350		600	Тн-37 Т - 45 К - 19	М-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
				350		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
				350		600	К - 65 К'н- 35	До 100нм	5

Примечание: Т-температура 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

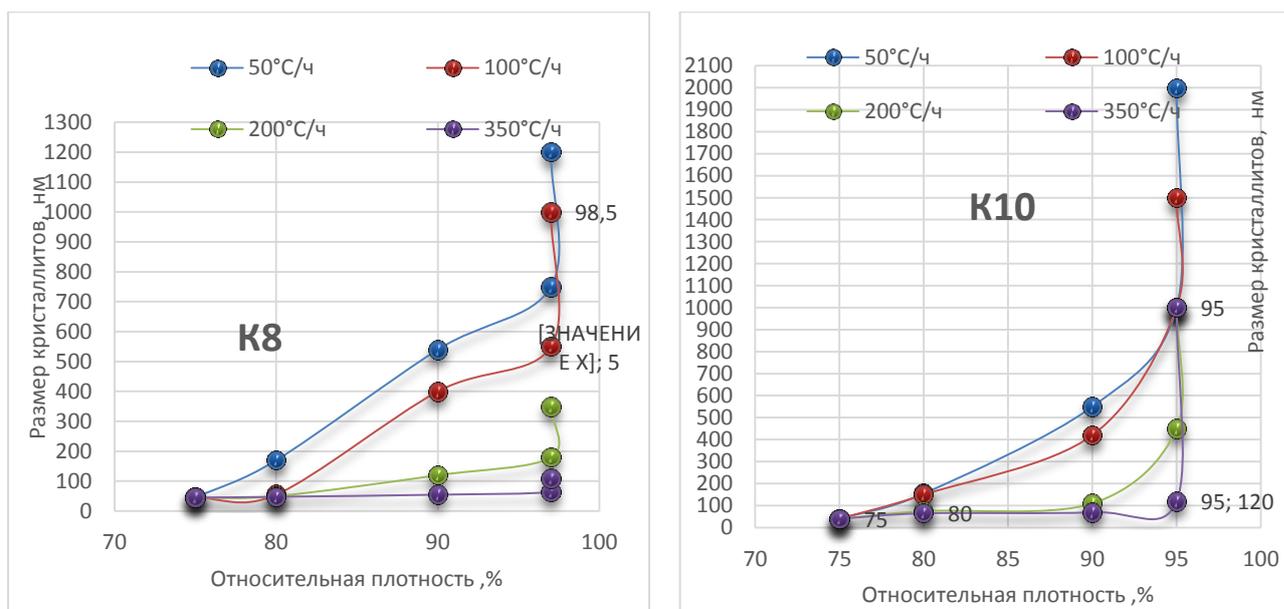
Результаты получения плотной наноструктуры в зависимости от скорости нагрева до максимальной температуры спекания образцов керамической пленки толщиной 220-250 мкм представлены на рисунке 39.



а



б



В

Г

Рисунок 39 - Зависимость размера кристаллитов от относительной плотности спеченных образцов керамической пленки из порошков, различающихся по составу при различных скоростях нагрева до температуры: а) Т4,  $T_{max} = 1550^{\circ}\text{C}$  б) Т4А ;в) К8, до  $T_{max} = 1600^{\circ}\text{C}$ ; г) К10 до  $T_{max} = 1650^{\circ}\text{C}$ .

Анализ экспериментальных данных по относительной плотности и предельному размеру кристаллитов показал (рисунок 39), 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  $350^{\circ}/\text{ч}$  до 99% относительной плотности. Образцы керамической пленки К8 из полностью стабилизированного диоксида циркония с 8 мол% оксида иттрия при скорости нагрева  $350^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  спекаются с наноструктурой до 100 нм до 98% относительной плотности.

Исследование структуры спеченных образцов керамических пленок из порошков состава Т4, Т4А (рисунок 40) подтвердило, что размер кристаллитов у образцов до 100 нм получили при режиме спекания со скоростью нагрева  $350^{\circ}/\text{ч}$

до  $T=1550^{\circ}\text{C}$ . При более низких скоростях нагрева  $50^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  и  $100^{\circ}\text{C}/\text{ч}$  в структуре наблюдается рост размера кристаллитов свыше 3-5 мкм.

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 17).

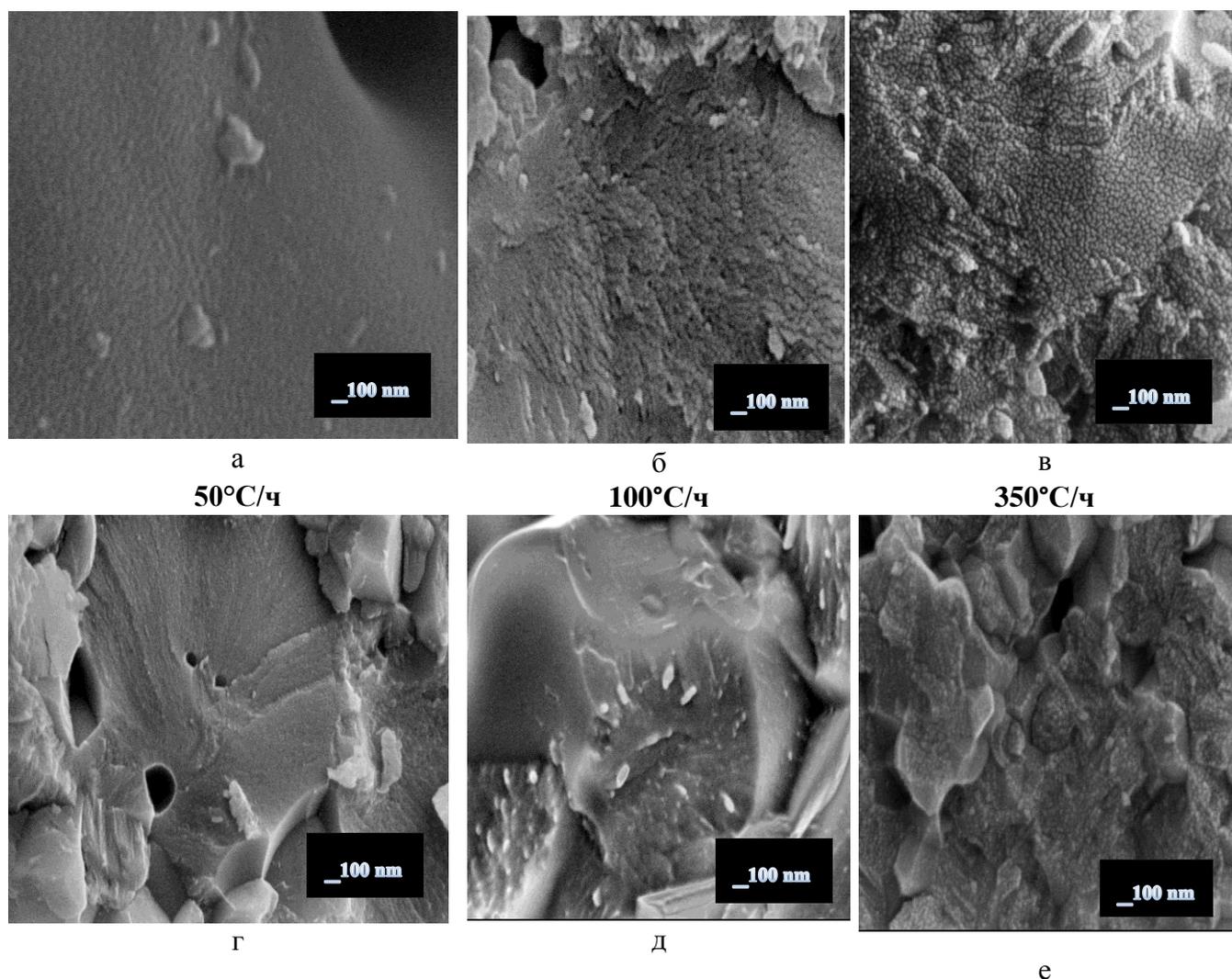


Рисунок 40 – Структура спеченных пленок состава Т4(а, б, в) и Т4 А (г, д, е) при  $T=1550^{\circ}\text{C}$  с различными скоростями нагрева, при увеличении в х 60000

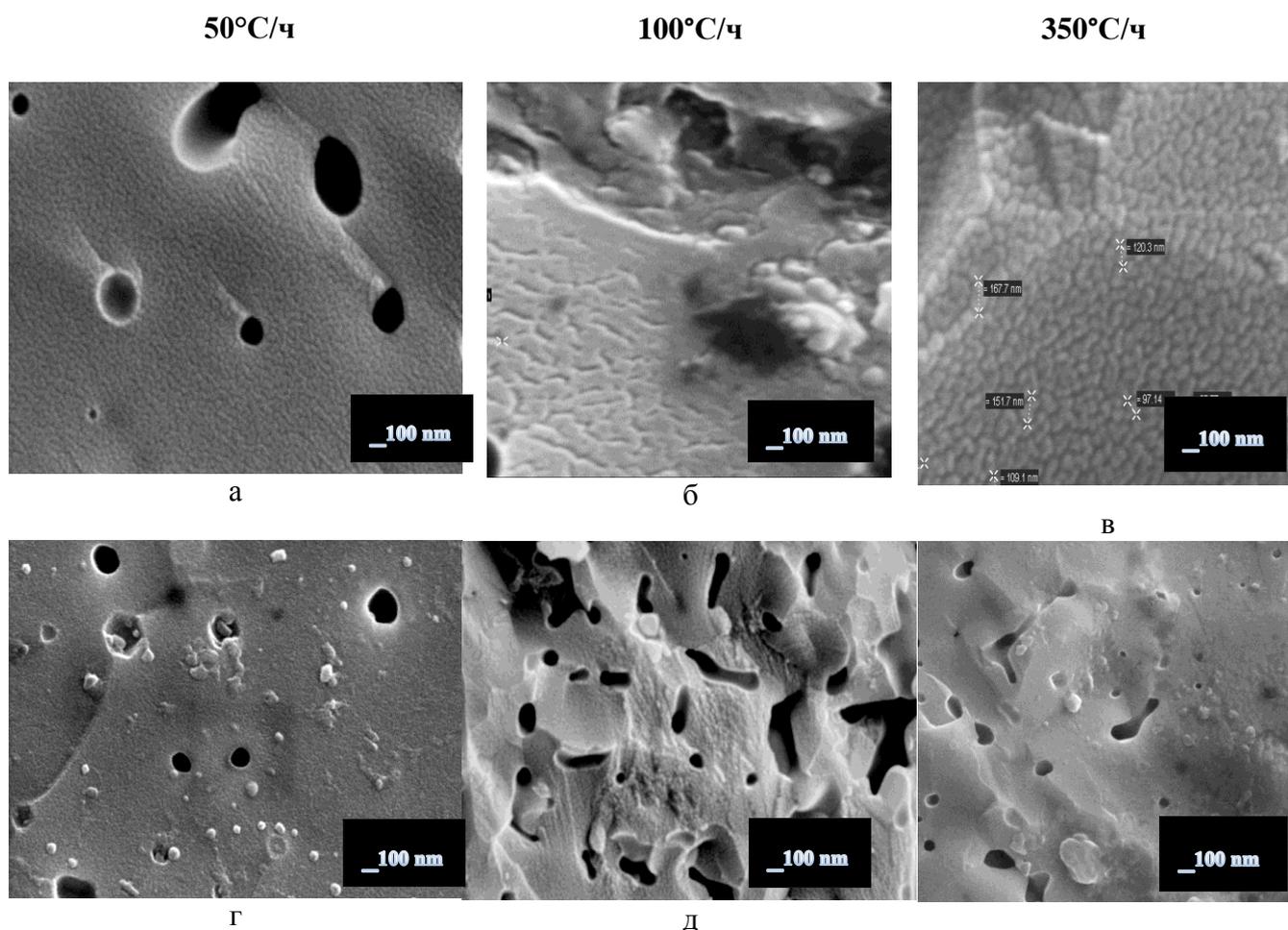


Рисунок 41– Структура спеченных пленок состава:

- К8, спеченных с различной скоростью нагрева при  $T_{max} 1600^{\circ}C$  а)  $50^{\circ}C/h$  ; б)  $100^{\circ}C/h$ ; в)  $350^{\circ}C/h$ ;
- К10, спеченных с различной скоростью нагрева при  $T=1650^{\circ}C$  а)  $50^{\circ}C/h$  ; б)  $100^{\circ}C/h$ ; в)  $350^{\circ}C/h$ ; при увеличении в х 60000.

У материала из полностью стабилизированного диоксида циркония К10 с 10 мол% оксида иттрия при спекания не удается даже при нагреве  $350^{\circ}C/h$  сохранить наноструктуру, размер частиц кристаллитов достигает размеров свыше  $3-5 \mu m$  и при этом относительная плотность достигает лишь 95% (рисунок 41, е).

Анализ результатов спекания керамических пленок, спеченных со скоростью нагрева  $350^{\circ}C/h$  при других температурах показал, что предельный размер кристаллитов до 100 нм в сочетании с максимальной относительной плотностью (98-99%) были получены для Т4 - при  $T_{max} 1550^{\circ}C$ ; для Т4А при

Т<sub>мах</sub> 1550 °С; для К8 при Т<sub>мах</sub> 1600°С. Результаты спекания представлены на рисунках 42, 43.

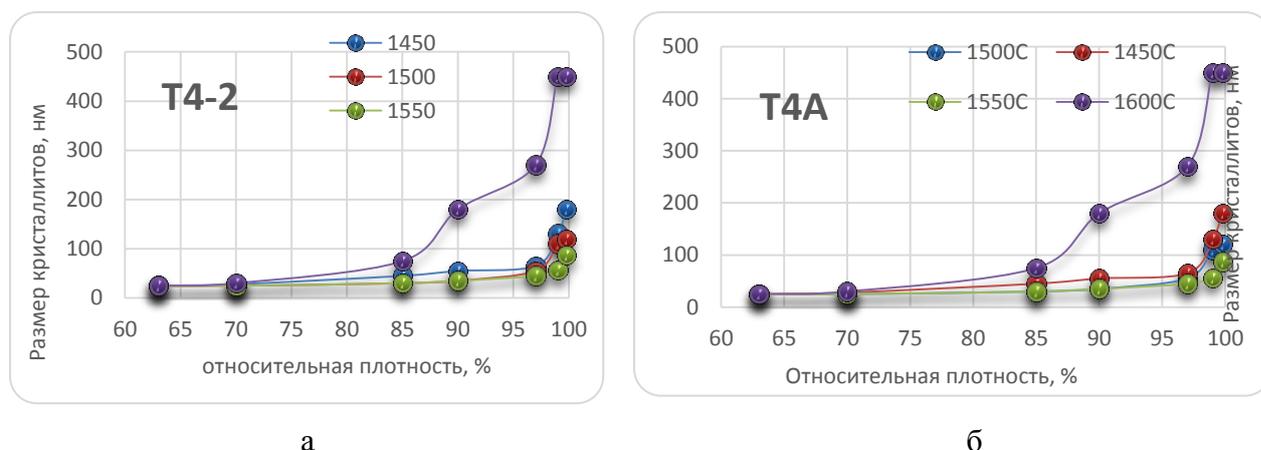


Рисунок 42 – Зависимость относительной плотности от размера кристаллитов при различных температурах спекания при скорости нагрева 350° С/ч для Т4 а) и для Т4А б).

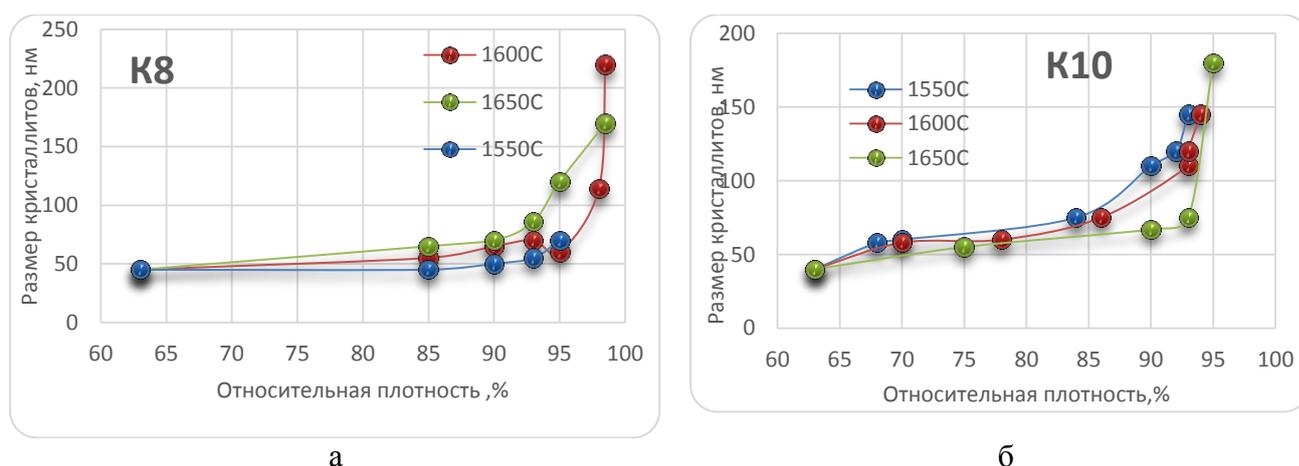


Рисунок 43 – Зависимость относительной плотности от размера кристаллитов керамики на основе К8  $ZrO_2(8\% Y_2O_3)$  а); К10 б) при различных температурах спекания при скорости нагрева 350°С/ч

Далее в работе было проведено исследование по получению плотной наноструктуры у образцов керамических пленок в зависимости от скорости охлаждения от максимальной температуры при спекании. Результаты экспериментов с различной скоростью охлаждения от максимальной температуры спекания у керамических образцов, отличающихся составом и спеченных до относительной плотности 98-99 % от теоретической представлены

в таблице 18. Изменения фазового состава в зависимости от скорости охлаждения представлены на рисунке 44 для К8.

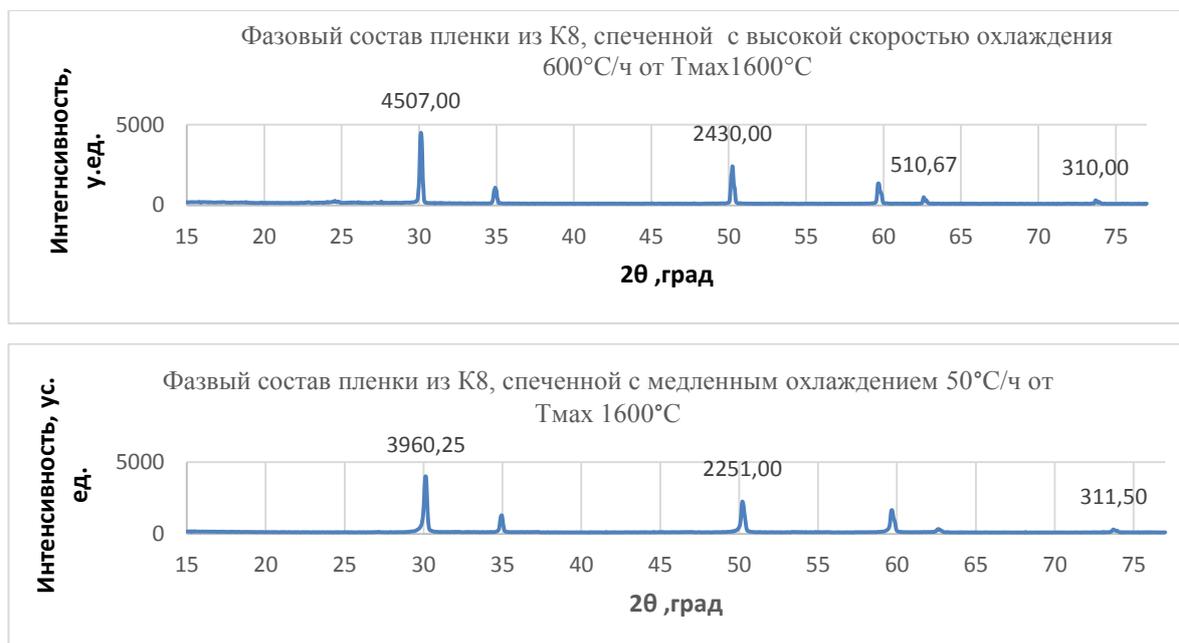


Рисунок 44 – Фазовый состав у образца К8, полученного спеканием с различными скоростями охлаждения

Было обнаружено, что быстрый темп охлаждения после спекания в области кубической фазы существенно повлиял на фазовый состав Т4 и Т4А (рисунок 45, 46). Рентгеноспектральный анализ показал, что распределение иттрия происходит по границам кристаллитов. Морфология зерен неопределенная, границы сглаженные. Зерна состоят из кристаллитов, которые образуют агломераты.

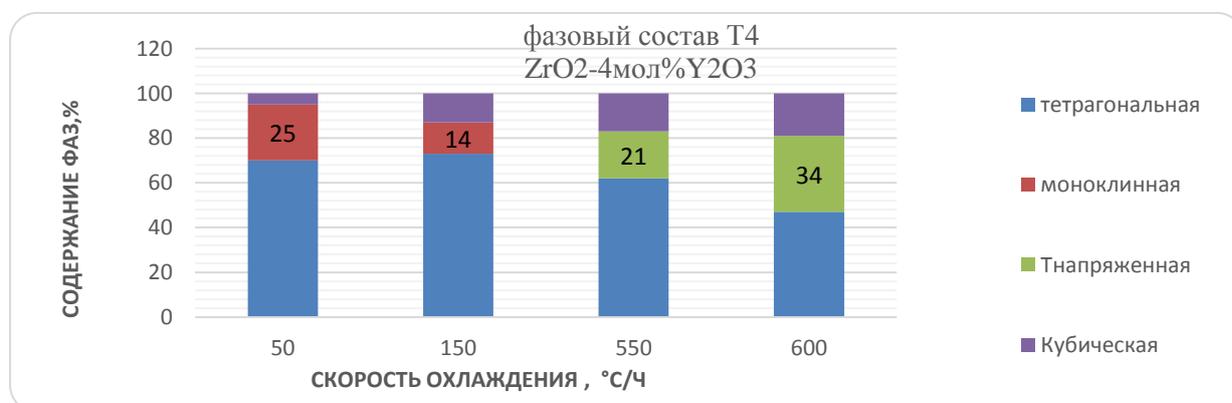


Рисунок 45 - Фазовый состав образцов, из Т4, спеченных при 1550 °С с различной скоростью охлаждения

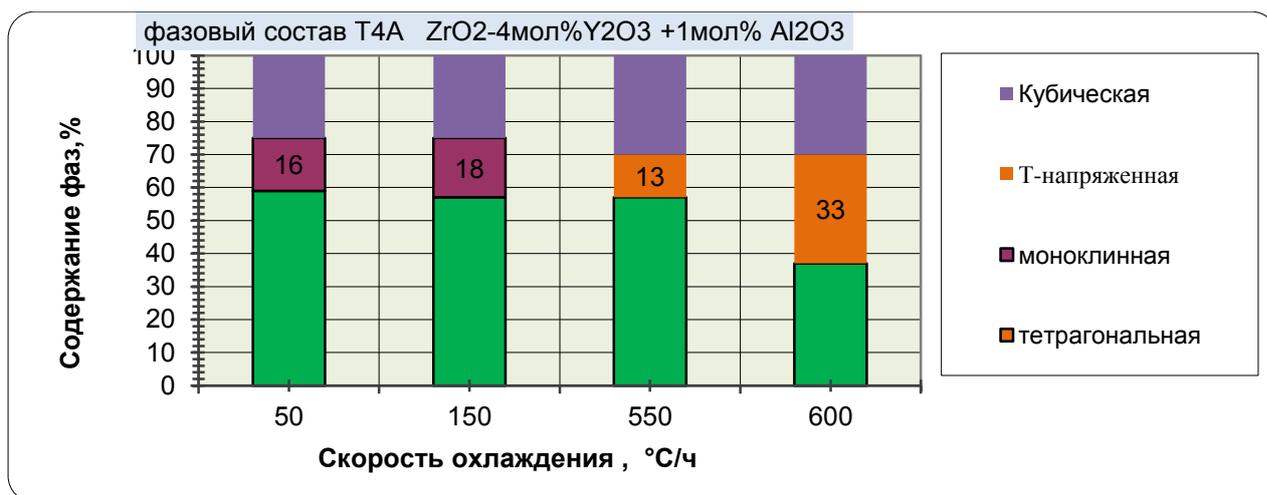
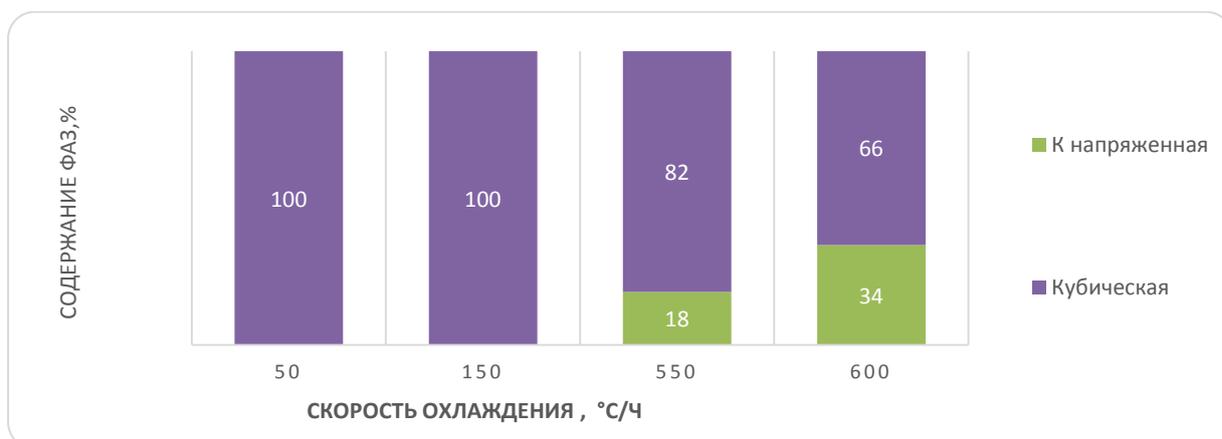


Рисунок 46 - Фазовый состав образцов, из Т4А, спеченных при 1550° С с различной скоростью охлаждения

В результате проведенного эксперимента выявили, что наблюдается плавный рост кристаллитов при нагревании в области полиморфных структурных превращений, которое сопровождается разрушением наночастиц исходной фазы и образования новой с меньшим размером кристаллитов.

Было обнаружено, что быстрый темп охлаждения после спекания в области кубической фазы существенно повлиял не только на фазовый состав (рисунок 47, 48), но и на структуру и проводящие свойства керамики состава К8 - К10.



а

Рисунок 47– Фазовый состав К8 ZrO<sub>2</sub> – 8 % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от скорости охлаждения при спекании

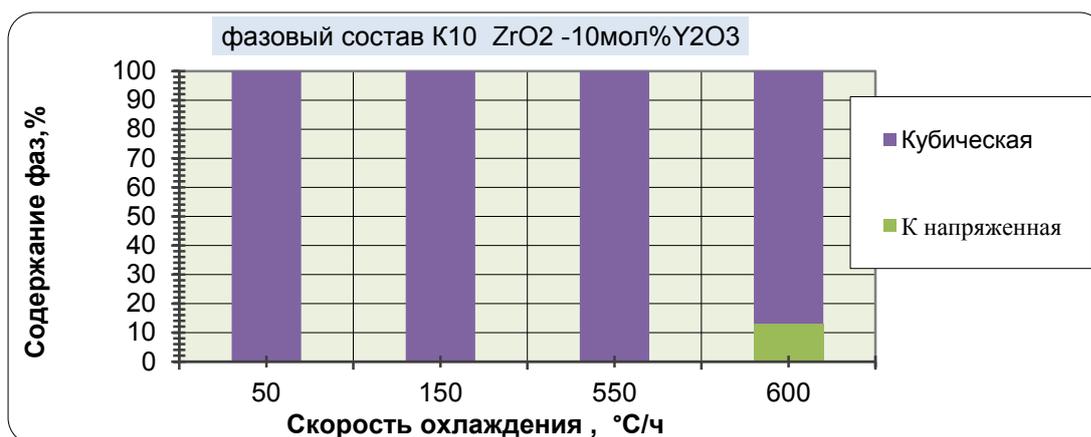


Рисунок 48– Зависимость фазового состава керамики а) K8, б) K10 от температуры охлаждения

Получение К напр'- фазы в меньшем количестве у материала состава K10 по сравнению с K8 объясняется тем, что у K10 низкие значения относительной плотности спеченных образцов 93-95 % от теоретической .

В результате проведения исследования по отработке режимов спекания с различными скоростями охлаждения выявлено, что скорость охлаждения после спекания в области кубической фазы существенно влияет на фазовый состав материала, структуру и проводящие свойства. При быстром темпе охлаждения кубическая фаза диоксида циркония претерпевает бездиффузионное превращение в кристаллическую фазу, отличающуюся увеличенными параметрами решетки, напряженную. Кубическая фаза дает энергетические центры кристаллизации, влияет на перераспределение стабилизирующего оксида в мелких зернах, приводит к уменьшению размеров кристаллитов. Медленное охлаждение приводит к формированию в кубической фазе выделений тетрагональной фазы по диффузионному механизму, которые при температурном применении переходят в моноклинную фазу. Этот механизм работает только при соблюдении некоторых условий. Керамика должна быть спечена до максимальной относительной плотности с сохранением наноструктуры. На рисунке 49 представлены результаты микроэлектронного

исследования наноструктуры образцов пленок, спеченных с различными скоростями охлаждения.

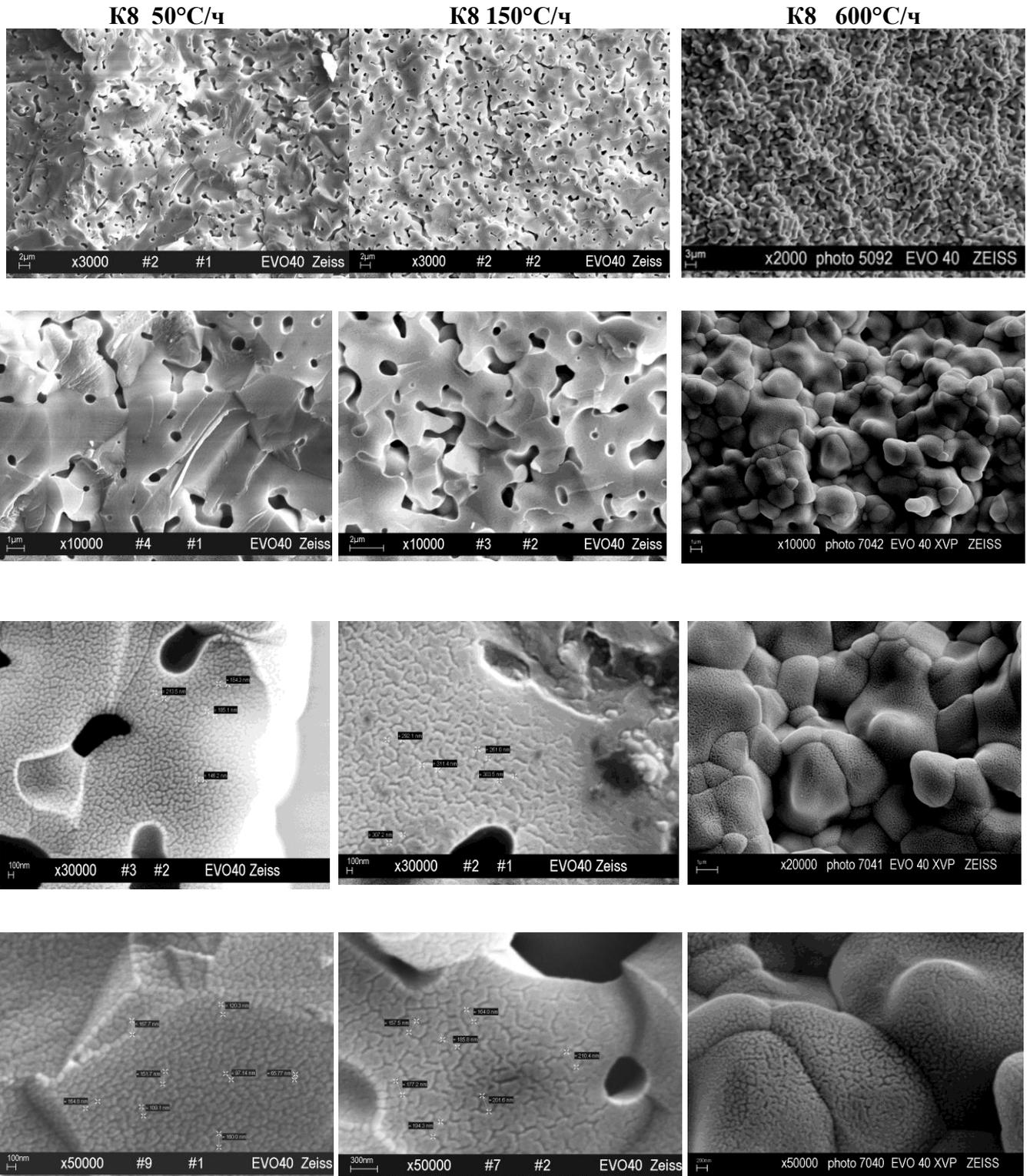


Рисунок 49 – Структура спеченных керамических образцов состава К8 ( $ZrO_2+8$  мол %  $Y_2O_3$ ), полученных при различных скоростях охлаждения и измеренных при разных увеличениях.

Спекание при  $1600^{\circ}\text{C}$  с различными скоростями охлаждения. Было проведено электронно-микроскопическое исследование структуры образцов (рисунок 49) на электронном микроскопе EVO- 40 фирмы Carl Zeiss (Германия) и сделан сравнительный анализ спеченной керамики из порошков, с различным химическим и фазовым составом при оптимальной температуре, при которой образцы имели максимальное значение плотности и нулевую открытую пористость.

Моноклинные частицы имеют меньший размер, чем тетрагональные, поэтому получение в процентном соотношении небольшой доли моноклинной составляющей в порошке в дальнейшем при спекании керамики оказывает влияние на получение нанокристаллических частиц в тетрагональной кристаллической фазе T4, полученных из моноклинных при определенных режимах охлаждения. Увеличение температуры, скорости спекания и скорости охлаждения вызывает изменение ОКР. Увеличение ОКР объясняется диффузионными процессами приводящими к росту кристаллов, а уменьшение ОКР в керамике объясняется появлением сжимающих напряжением вследствие тетрагонально-моноклинного перехода. О наличии сжимающих контактных напряжений свидетельствует уменьшение межплоскостного расстояния кристаллической решетки тетрагональной фазы. При проведении спекания с увеличением скорости охлаждения в области существования тетрагональной фазы появляется кубическая фаза, которая дает энергетические центры кристаллизации, влияет на перераспределение стабилизирующего оксида в мелких зернах, это приводит к уменьшению размеров кристаллитов и предположительно, это происходит за счет увеличения величины сжимающих напряжений.

### 3.2. ИССЛЕДОВАНИЕ ЗАВИСИМОСТИ ПРОВОДЯЩИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrO_2-Y_2O_3$ ОТ СТРУКТУРЫ, ХИМИЧЕСКОГО И ФАЗОВОГО СОСТАВА

В этой главе представлены результаты исследования зависимости проводящих свойств от структуры, фазового и химического состава керамических образцов, полученных методом пленочного литья, спеченных с различной скоростью охлаждения от максимальной температуры.

Обнаружено существенное влияние химического и фазового состава на температурные зависимости электропроводимости керамических образцов из материалов на основе диоксида циркония с различным содержанием  $Y_2O_3$ . Происходит эволюция фазового состава и структуры образцов из материала Т4 ( $ZrO_2-4$  мол% $Y_2O_3$ ) под влиянием охлаждения с высокой скоростью от максимальной температуры. Установлено, что для образцов из Т4 до плотного спекания и с сохранением нано структуры требуется высокая температура спекания -  $1550^\circ C$ . При спекании Т4 появляется еще 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 ( $c=5,170$  А) по сравнению со стандартной тетрагональной ( $c=5,160$ А). Повышение дефектности структуры кристаллической решетки при спекании с высокой скоростью охлаждения приводит к уменьшению удельного сопротивления и увеличению проводимости. Температурные зависимости электропроводимости для образцов состава Т4-2 ( $ZrO_2-4$  мол% $Y_2O_3$ ) представлены на рисунке 50.

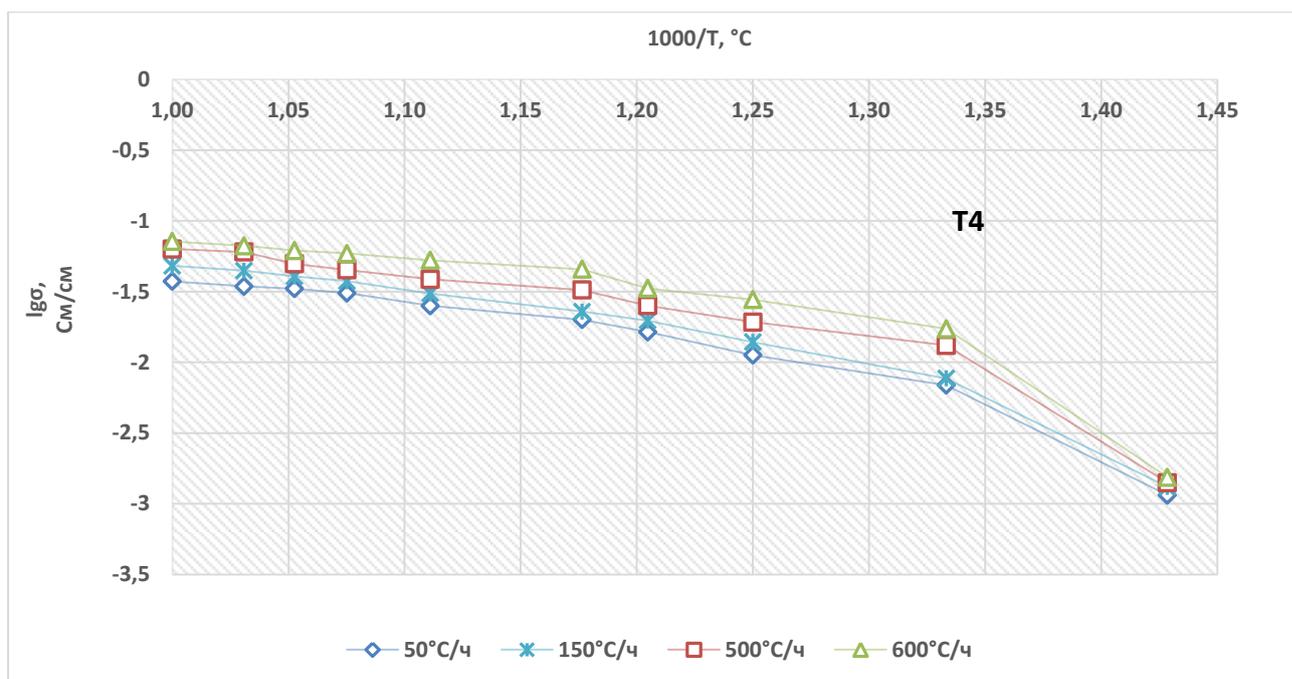


Рисунок 50 – Температурные зависимости электропроводности керамики с содержанием оксида иттрия Т4 (4мол %), спеченной с различными скоростями охлаждения.

На рисунке 51 представлены результаты влияния добавки оксида алюминия в количестве 1 мол% к материалу Т4 на электропроводимость при спекании с различными скоростями охлаждения. Увеличение скорости охлаждения с 50°C/ч до 600°C/ч увеличивает содержание Тн, а добавка оксида алюминия увеличивает содержание кубической фазы, что приводит к уменьшению удельного сопротивления при температуре (750-1000)°С, увеличению проводимости. Сравнение температурных зависимостей электропроводности у образцов из Т4 и Т4А, позволило сделать вывод, что добавка оксида алюминия у материала на основе ЧСДЦ уменьшает удельное сопротивление, т.е. увеличивает проводимость. Это происходит благодаря сохранению наноструктуры и повышению содержания кубической кристаллической фазы в структуре спеченной керамики.

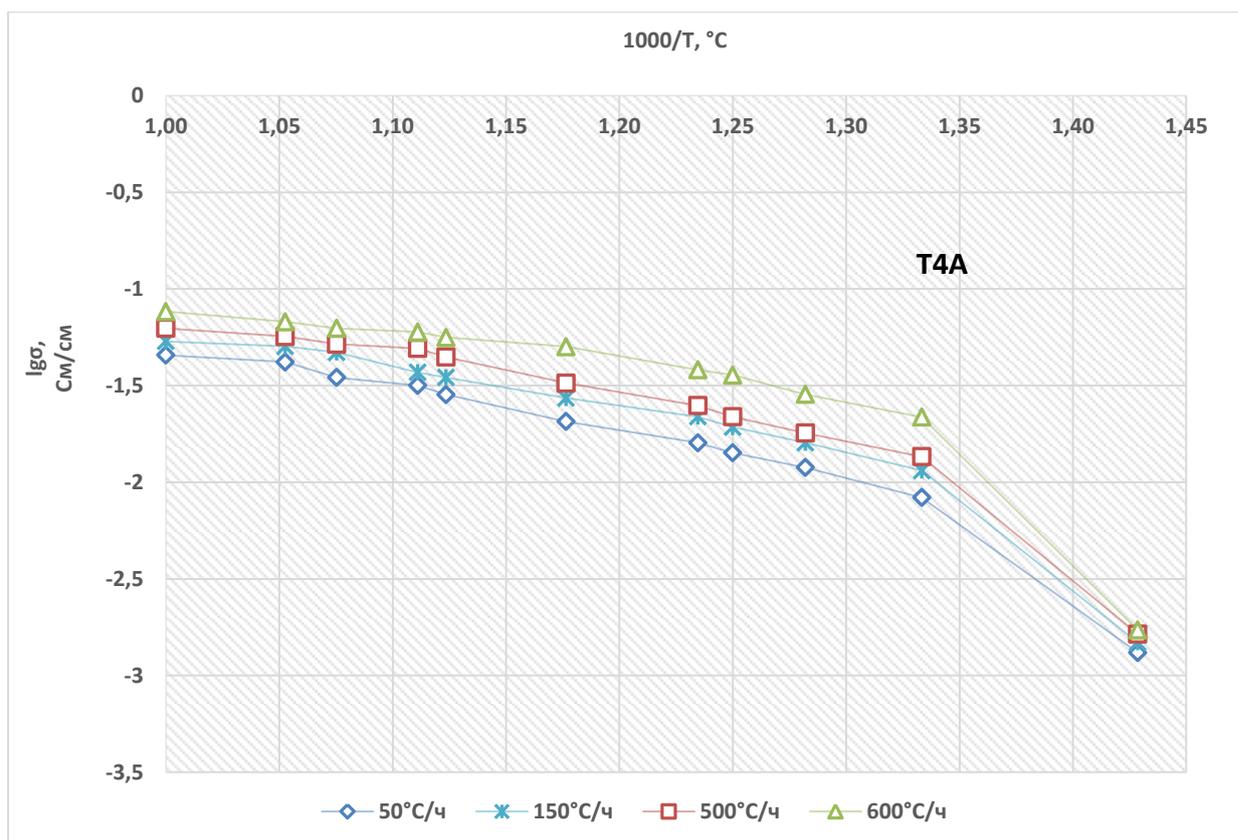


Рисунок 51 - Температурные зависимости электропроводности керамики с содержанием оксидов иттрия Т4А (4мол %  $Y_2O_3$  + 1%  $Al_2O_3$ ), спеченной с различными скоростями охлаждения.

Диоксид циркония в кубической кристаллической фазе обладает меньшей степенью активности к спеканию. Для получения плотной наноструктуры образцов из материала К8 требуется температура  $1600^\circ\text{C}$ . При охлаждении с высоким темпом от  $1600^\circ\text{C}$   $600^\circ\text{C}/\text{ч}$  образуется дефектная напряженная кристаллическая фаза Кн. Получение дефектной структуры при увеличенной скорости охлаждения от  $T_{\text{max}}$  повышает удельную проводимость у образцов из материала К8 и у материалов на основе ЧСДЦ (Т4-2).

На рисунке 49 представлены температурные зависимости удельной проводимости образцов из материала на основе диоксида циркония К8. Диоксид циркония из К8, спеченный со скоростью охлаждения  $600^\circ\text{C}/\text{ч}$  имеет удельное сопротивление при  $850^\circ\text{C}$  –  $16 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , а у К8 при охлаждении со скоростью  $50^\circ\text{C}/\text{ч}$  при  $850^\circ\text{C}$  –  $36 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ . Это объясняется различием в фазовом составе и структуре (размер кристаллитов). При быстром охлаждении происходит

образование дефектной напряженной фазы Кн с размером кристаллитов 25 нм, имеющую увеличенный параметр решетки  $a=5,170$  А. При медленном охлаждении происходит рост кристаллитов свыше 3-5 микрон и кристаллиты в находятся в кубической кристаллической фазе с параметром решетки  $a=5,138$  А.

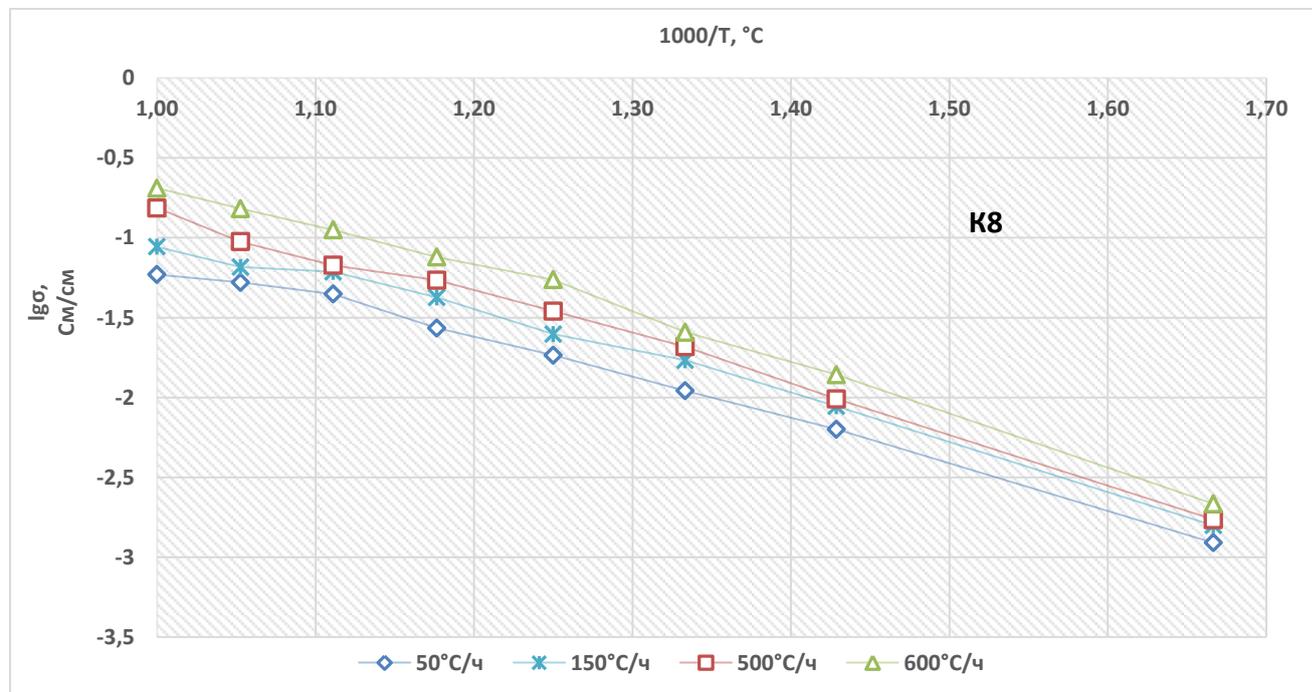


Рисунок 52—Температурные зависимости электропроводности керамики К8 с содержанием оксида иттрия 8 мол%, спеченной с различными скоростями охлаждения.

Увеличение содержания стабилизирующего оксида иттрия до 10 мол% не приводит к увеличению удельного сопротивления у образцов, спеченных с высоким темпом охлаждения со скоростью 500-600°С/ч. Во первых, для спекания до газоплотного состояния для образцов пленок из К10 потребовалось повышение температуры до 1650°С. Во вторых, лучшие спеченные образцы имели низкую относительную плотность 91% от теоретической. Поэтому значения электропроводности у образцов из материала К10 ниже, чем у образцов К8, спеченных до 97,5-98% от теоретической.

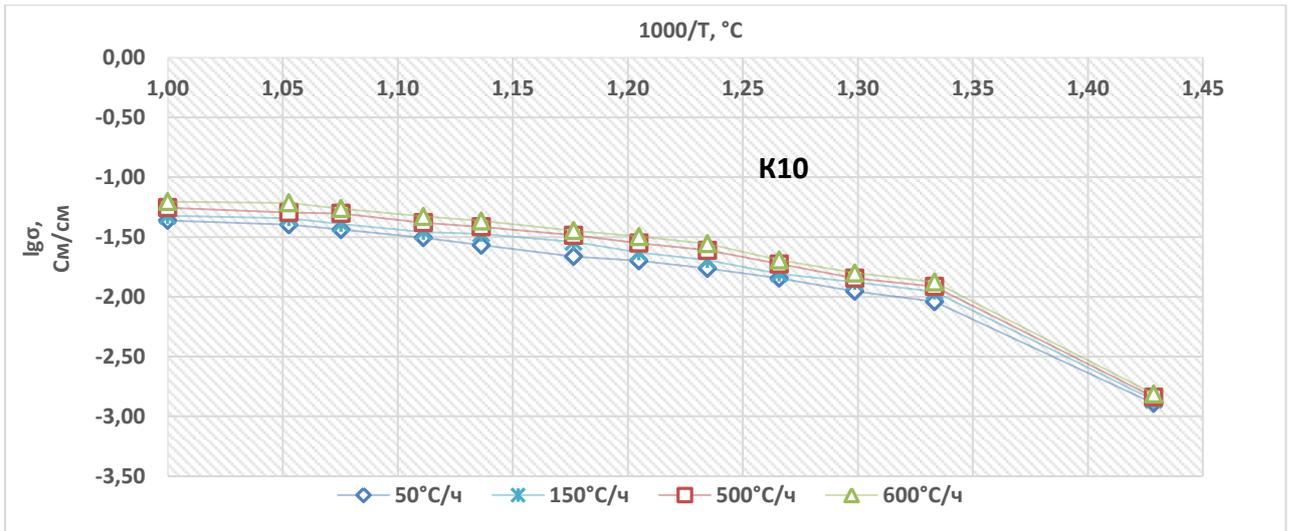


Рисунок 53 - Температурные зависимости электропроводности керамики с содержанием оксида иттрия 10 мол%, спеченной с различными скоростями охлаждения.

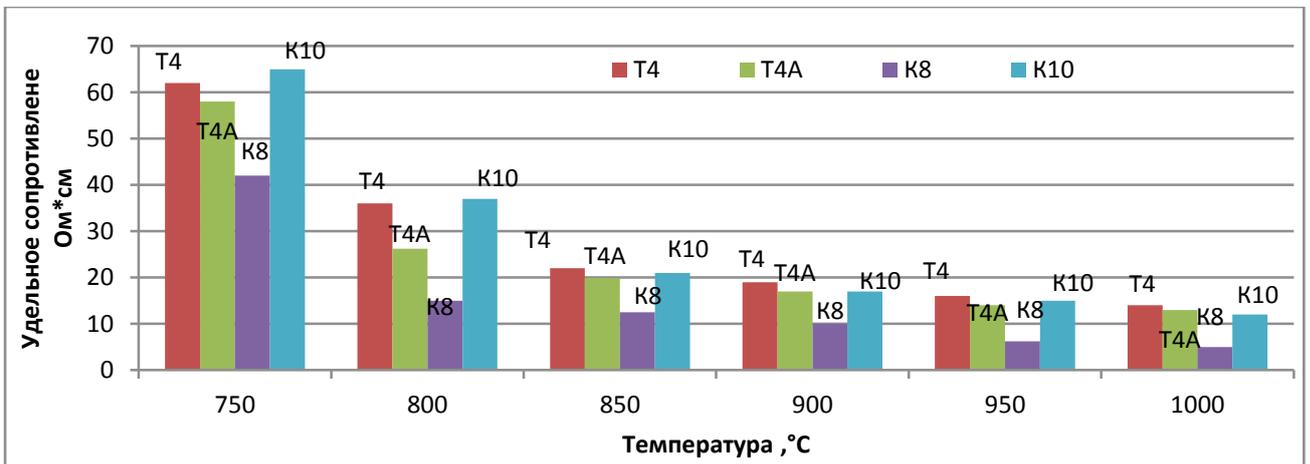


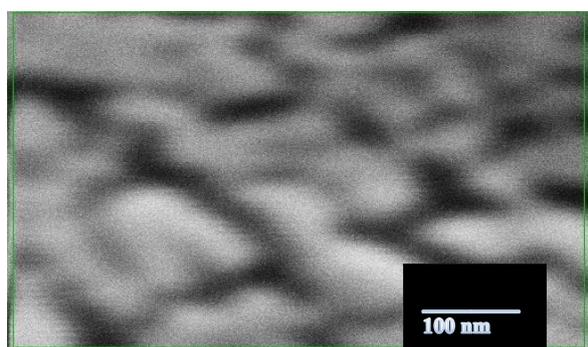
Рисунок 54 – Диаграммы зависимости удельного сопротивления керамических пленок различных составов от температуры

На рисунке 54 представлены диаграммы зависимости удельного сопротивления от температуры для керамики с различным содержанием стабилизирующего оксида иттрия, спеченных со скоростью охлаждения 600°C/ч. На диаграммах наглядно видно, что максимальными проводящими свойствами обладает образцы из материала K8, уже при 750-850°C имеет удельное сопротивление, достаточное для получения электрической эффективности топливного элемента в качестве несущей пластины толщиной 250-300 мкм. Уровень удельного сопротивления образцов T4 и T4A достаточен для применения этих материалов в качестве твердого электролита для эффективных

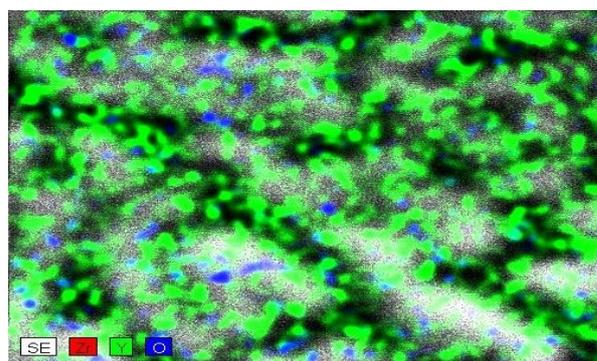
чувствительных элементов для изготовления датчиков парциального давления кислорода с пониженной температурой эксплуатации, работающих в газах и расплавах металлов для ядерных установок.

Повышение дефектности структуры кристаллической решетки при спекании с полиморфными превращениями приводит к увеличению проводящих свойств по сравнению с материалами стабильных кристаллических фаз, сохраняющихся в керамике при спекании. Увеличение электропроводимости у образцов из материала К8 - 600° С/ч с наноструктурой до 100 нм по сравнению с материалом состава К8 - 50°С/ч, спеченного по режиму с медленным охлаждением, можно объяснить различным распределением ионов иттрия. У К8 - 600° С/ч сохранилась наноструктура и по границам наноразмерных зерен располагаются ионы иттрия. Предположительно, это приводит к увеличению вакансий по границам нанокристаллитов, что уменьшает сопротивление границ зерен и увеличивает проводимость.

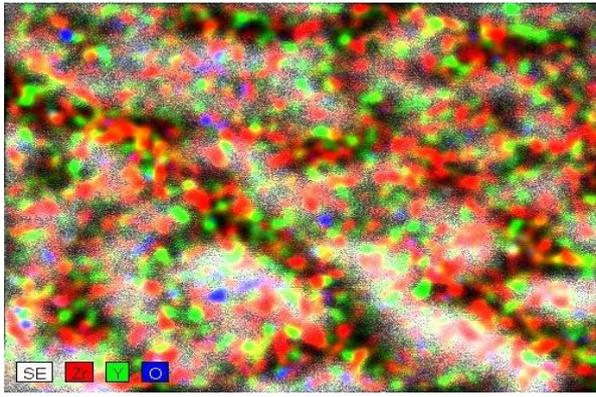
На рисунках 56 показано распределение элементов по зерну, измеренное рентгеноспектральным методом. У материала К8-50°С/ч с размерами кристаллитов более 1 мкм ионы иттрия распределены по объему кристаллитов.



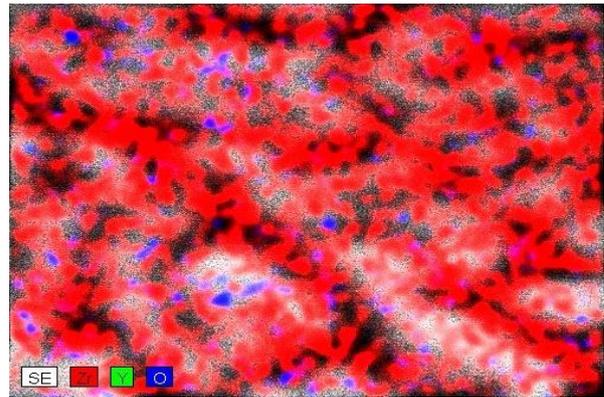
а



б



B



Г

Рисунок 55 - Распределение элементов в скеле : иттрия Y, кислорода O, циркония Zr у наноструктурного материала состава  $ZrO_2 + 8 \text{ мол\% } Y_2O_3$ , спеченного с быстрым темпом нагрева и охлаждения

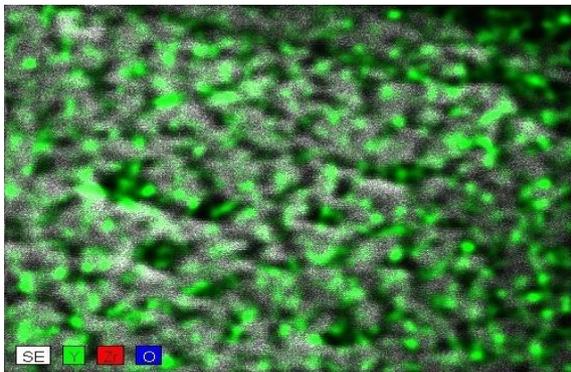
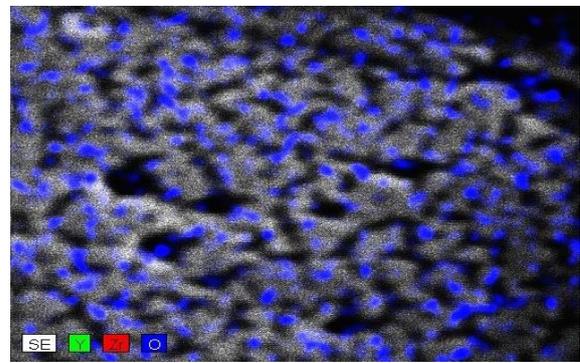
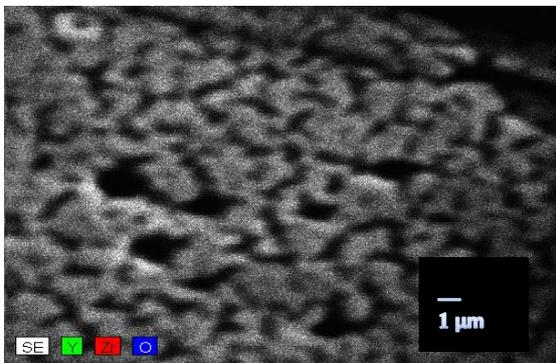


Рисунок 56 - Распределение элементов в скеле керамики: иттрия Y, кислорода O, циркония Zr материала К8, спеченного с медленным охлаждением.

В результате проведенного исследования выявлено, что сохранение наноструктуры в керамическом материале на основе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  позволяет увеличить проводящие свойства. Удельное сопротивление у наноструктурного материала состава  $ZrO_2 + 8 \text{ мол\% } Y_2O_3$  при  $850^\circ \text{ C}$  12 -12,5 Ом см, а у материала, спеченного с медленным нагревом и имеющего размер кристаллитов более 3мкм - 32 Ом см.

### 3.3 ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОЙ И СТРУКТУРНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $ZrO_2-Y_2O_3$ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ТЕМПЕРАТУРНОМ ПРИМЕНЕНИИ

В этой главе представлены результаты по изучению термической стабильности у материалов в системе  $ZrO_2 - Y_2O_3$  в зависимости от режима спекания. Фазовую и структурную устойчивость при длительном температурном применении исследовали в эксперименте, когда плотные с нанесенным платиновым покрытием и спеченные по различным режимам образцы пленок были испытаны длительно в течении 1200 часов при температуре  $850^\circ C$  с постоянным измерением напряжения при постоянном токе четырехзондовым способом.

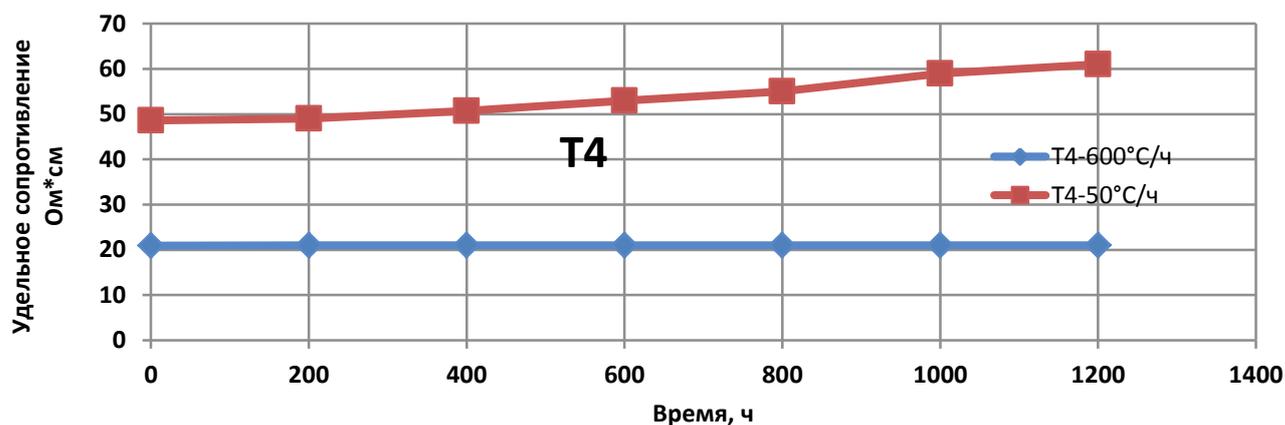


Рисунок 57 – Зависимость удельного сопротивления при  $850^\circ C$  от времени выдержки для образцов из T4.

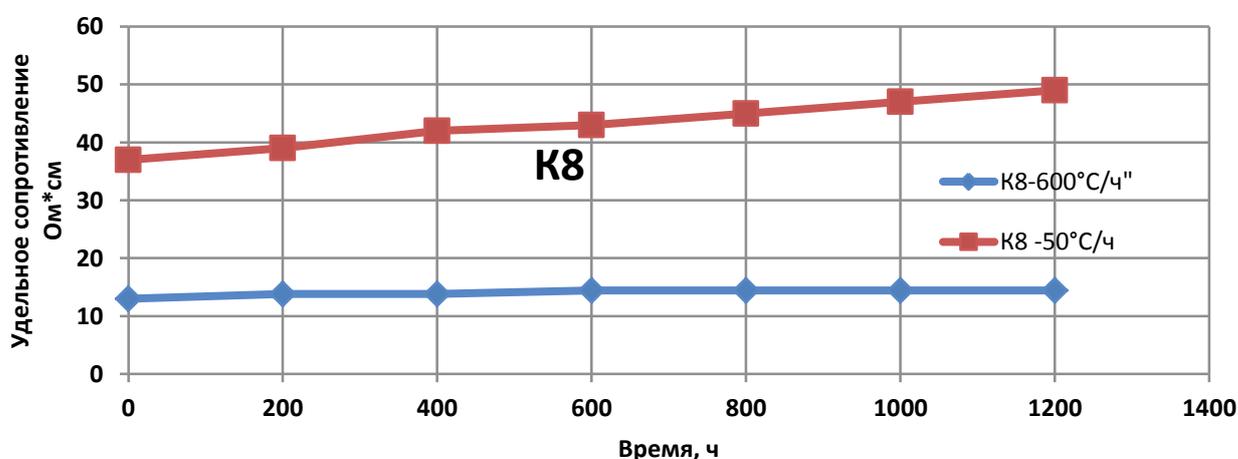


Рисунок 58 – Зависимость удельного сопротивления при  $850^\circ C$  от времени выдержки для образцов из K8.

Результаты измерения удельного сопротивления в зависимости от температуры представлены на рисунках 57 и 58. После термоиспытаний у образцов были измерены свойства: фазовый состав, плотность, пористость (таблица 19).

В наноструктурных материалах на основе диоксида циркония наблюдается стабильность фазового состава и проводящих свойств по сравнению с керамикой с макроструктурой, спеченной при медленном нагреве и охлаждении. У образцов, спеченных при медленном темпе нагрева и охлаждения выявили при длительном термоиспытании при 850 °С с выдержкой до 1200 часов деградацию проводящих свойств, значения удельного сопротивления увеличились со временем. Измерения фазового состава показало, что у образцов из Т4 увеличилось содержание моноклинной фазы, что привело к растрескиванию керамики.

Фазовая и структурная устойчивость образцов с наноструктурой позволяет сделать вывод о возможности применения разработанных материалов в качестве твердых электролитов в электрохимических устройствах: датчиках парциального давления кислорода в газах и расплавах металлов для ядерных установок, в ТОТЭ.

Таблица 19.- Фазовый состав образцов пленок до термоиспытаний и после.

№	Свойства до испытаний			Свойства после термо испытаний при 850°С - 1200ч		
	Фазовый состав, %	$\gamma_{\text{каж}}(\theta)$ , г/см <sup>3</sup> (%)	Поткр, %	Фазовый состав, %	$\gamma_{\text{каж}}(\theta)$ , г/см <sup>3</sup> (%)	Поткр %
Т4 - 600°С/ч	Тн- 34 Т- 47 К- 19	5,96 (98,6)	0,0	Тн 34 Т-47 К-19	5,96 (98,6)	0,0
Т4 - 50°С/ч	М-25 Т-70 К- 5	5,78 (96)	0,5	М-44 Т-40 К-16	5,68 (94)	0,9
К8- 600°С/ч	Кн-33 К - 67	5,8 (98)	0,0	К-33 Кн- 67	5,8 (98)	0,0
К8- 50°С/ч	К-100	5,68 (95)	0,7	М-5 К- 95	5,58 (93)	1,2

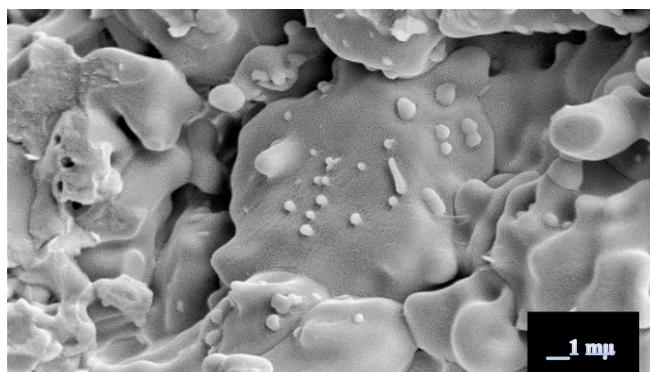
У каж -кажущаяся плотность спеченных образцов;  $\theta$  – относительная плотность;  $P_{\text{откр}}$ - открытая пористость ; М-содержание моноклинной фазы; Т- содержание тетрагональной фазы; Тн – содержание напряженной дефектной тетрагональной фазы; К – содержание кубической фазы; Кн - содержание напряженной дефектной кубической фазы;

### 3.4 ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ, СПЕКАНИЯ И ФОРМИРОВАНИЯ ТЕРМОСТОЙКОЙ НАНОСТРУКТУРЫ В СИСТЕМАХ $ZrO_2$ - $MgO$ , $ZrO_2$ - $CaO$

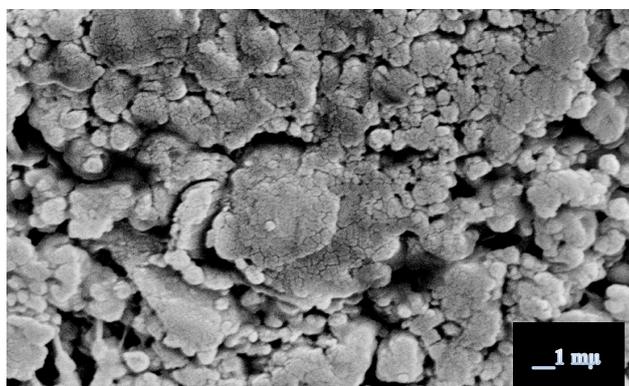
Заготовки втулок, тиглей были сформованы из смеси порошков методом ХИП при  $P=100$  МПа и спечены в высокотемпературной электрической печи при температуре  $1700^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 часа, в одну стадию и в две стадии со скоростью охлаждения  $600^\circ\text{C}/\text{ч}$  до  $(1400-1000)^\circ\text{C}$  и с выдержкой при этой температуре в течение (2 – 4 ) часов. Термостойкость заготовок изделий оценивали как сохранение целостности без трещин и разрушения при нагревании в электрической печи и выдержке при температуре  $1300^\circ\text{C}$  15 минут при закалке в воду ( $20^\circ\text{C}$ ).

Результаты экспериментов представлены в таблице 20. На рисунке 56 представлена микроструктура спеченных тиглей из диоксида циркония с различным химическим составом, спрессованных при давлении 100 МПа ХИП и спеченных по режиму  $1700(2\text{ч})$  в одну стадию. Экспериментально оценили, что тигли из порошка на основе  $ZrO_2$  (8 мол%  $MgO$ ), спеченные в одну стадию (таблица 20, эксперимент 14) имели высокие значения плотности и при этом отсутствовала открытая пористость (рисунок 56, в). Поэтому уже при первой теплосмене  $1300^\circ\text{C}$  - вода заготовки тиглей разрушились, как плотная керамика. В эксперименте №8 тигли были изготовлены из смеси порошков в соотношении 30%  $ZrO_2(CaO)$  / 70%  $ZrO_2(MgO)$ . В этом эксперименте тигли спекали в одну стадию при  $1700^\circ\text{C}$  с выдержкой 2 часа при этой температуре. В основе микроструктуры этой керамики обнаружили плотные агломераты, состоящие из зерен, размером более 1 мкм, между которыми располагаются поры неопределенной формы и кластерного типа. В микроструктуре видны наноразмерные кристаллиты. РФА показал, что фазовый состав содержит три фазы моноклинную, тетрагональную и кубическую кристаллические фазы. При закалке в воду ( $20^\circ\text{C}$ ) после нагревания в печи происходило разрушение тиглей

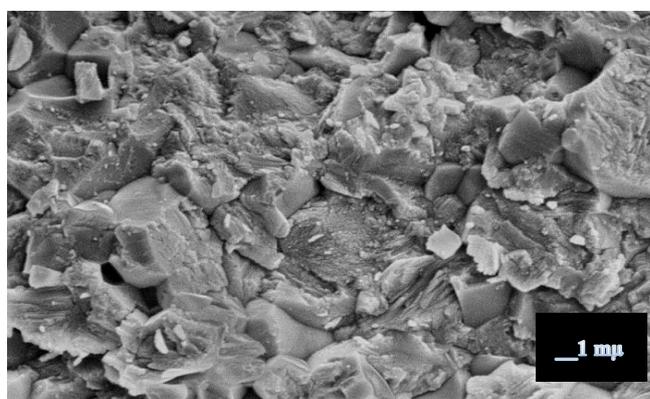
после появления магистральной трещины через все сечение после второй теплосмены. Так происходит разрушение плотной керамики при термоударе.



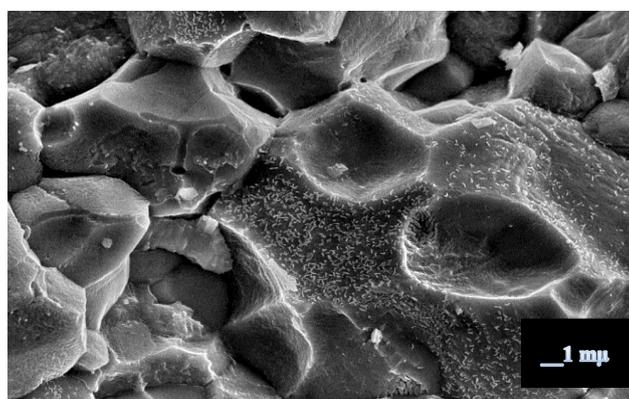
а



б



в



г

Рисунок 59 - Микроструктура образцов заготовок тиглей, полученных в различных экспериментах при спекании в одну стадию при 1700 (2ч): а) эксперимент №2  $ZrO_2(CaO)$ ; б) эксперимент №8 30%  $ZrO_2(CaO)$  / 70%  $ZrO_2(MgO)$ ; в)  $ZrO_2(MgO)$ ; г) эксперимент 14  $ZrO_2(MgO)$ , 1700(2ч)-1000 (4ч);

Проведение спекания тиглей из материала, состоящего из 100%  $ZrO_2(MgO)$ , в две стадии 1700 (2ч) 1000 (4) привело к получению наноструктурных выпадений тетрагональной кристаллической фазы (рисунок 59, г), и при испытаниях плотные тигли выдержали в уже две теплосмены (таблица 20, эксперимент 14) по сравнению с тиглями, спеченными по режиму в одну стадию.

При спекании тиглей и втулок из порошка состава  $ZrO_2$  (6 мол% CaO) в одну стадию и в две получили результат, что тигли и втулки имели большую пористость и разрушались при первой или второй теплосмене 1300 °С-вода (таблица 20, эксперимент 1, 2, рисунок 59 а).

Далее в исследовании для получения термостойкой наноструктуры применяли способ, заключающийся в использовании смеси порошков, отличающихся по дисперсности и химическому составу: нанокристаллического порошка на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом магния в количестве 8 мол% (ЧСДЦ - MgO) и добавки порошка с крупным размером частиц на основе диоксида циркония, частично стабилизированного оксидом кальция в количестве 6 мол% (ЧСДЦ - CaO).

При разработке термостойкой структуры в керамике на основе диоксида циркония применили в качестве исходных порошки 100% и смеси порошков в различных пропорциях ЧСДЦ - CaO) и ЧСДЦ - MgO соответственно: 80/20, 70/30, 60/40, 40/60, 25/75, 30/70 , 20/80 (таблица 20, 21).

Таблица 20 - Свойства заготовок тиглей , изготовленных из смеси порошков

№ Эксперимента	Состав смеси $ZrO_2(CaO) / ZrO_2(MgO)$ %	Режим спекания Т <sub>max</sub> °С,ч	Дер ЧСДЦ $ZrO_2(CaO)$ , мкм	Д ср ЧСДЦ $ZrO_2(MgO)$ , мкм	Указ г/см <sup>3</sup>	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

Продолжение таблицы 20								
1	2	3	4	5	6	7	8	9
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 <sub>2</sub> (MgO)	1700(2ч)- 1000(4ч)	10-25	2-4	5,26	3,4	К-68 М- 12 Т- 10	2
15	100 ZrO <sub>2</sub> (MgO)	1700(2ч)-		2-4	5,60	0,44	К-75 М- 16 Т-9	1

Заготовки втулок и тиглей были изготовлены гидростатическим холодным прессованием и спечены в высокотемпературной электрической печи при температуре 1700°C с выдержкой 2 часа, со скоростью охлаждения 600°C/ч до 1400-1000°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 и тиглей с высокой открытой пористостью более (20 - 35%). Это привело к тому, что при испытаниях заготовки после второй теплосмены разрушались, из-за недостаточной прочности пористого каркаса.

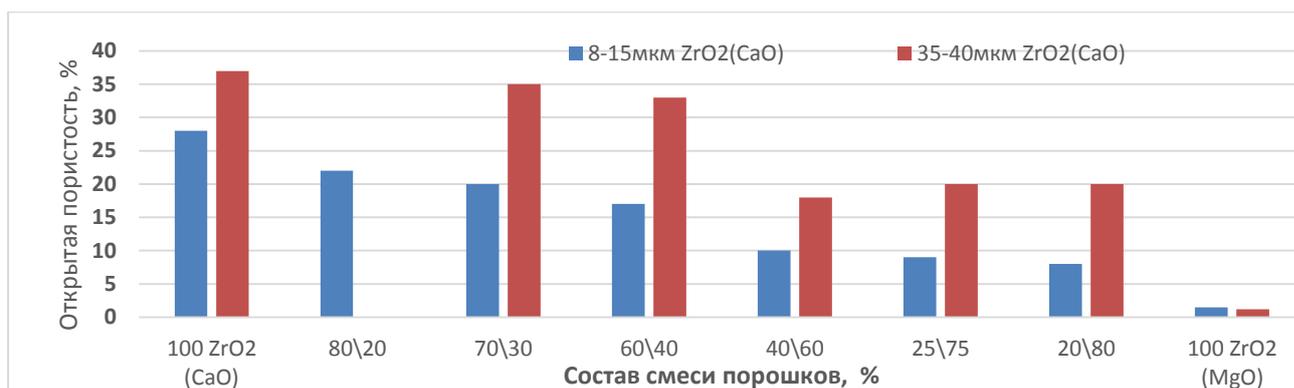


Рисунок 60 - Зависимость открытой пористости заготовок тиглей и втулок, спеченных при 1700(2) 1400(2) от состава смеси порошков ZrO<sub>2</sub>-CaO и ZrO<sub>2</sub>-MgO.

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%. При испытаниях заготовки изделий с такой пористостью показали лучший результат, выдержали до 15 теплосмен 1300°C-вода без трещин и разрушения. На рисунке 57 представлены результаты полученной открытой пористости заготовок втулок, тиглей после спекания в зависимости от содержания порошков ЧСДЦ – CaO и ЧСДЦ - MgO в смеси.

Самыми термостойкими, которые выдержали до 15 теплосмен, получились заготовки изделий с соотношением смеси (25-40) мас% ЧСДЦ – CaO и имеющего размер частиц от 8 до 15 мкм с (60-75) мас% ЧСДЦ - MgO и имеющего размер частиц от 2 до 5 мкм более 75% (рисунок 61).

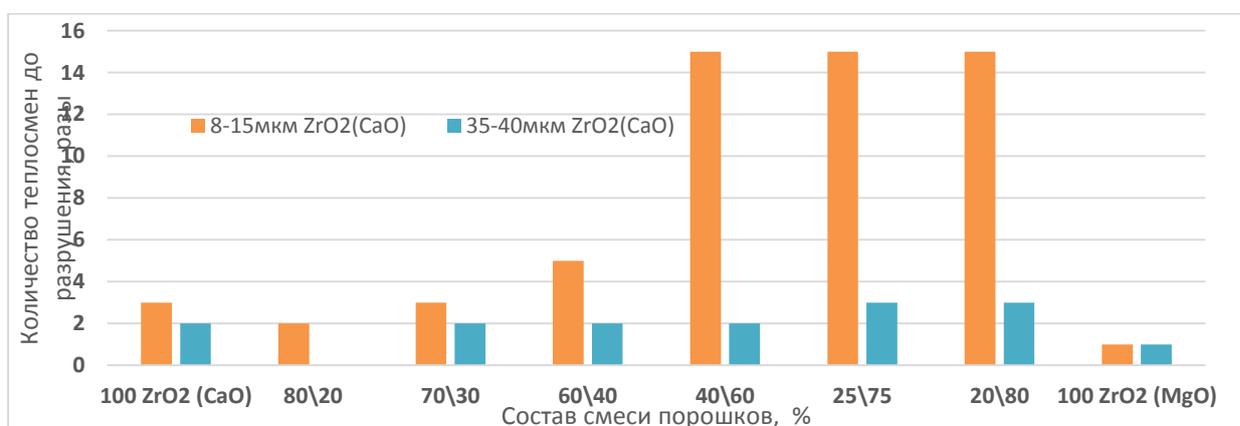


Рисунок 61 - Зависимость количества теплосмен 1200°C - вода без разрушения заготовок втулок, тиглей, спеченных при двухстадийном обжиге T<sub>max</sub>1700(2) -1400(2) от соотношения смеси порошков ZrO<sub>2</sub>-CaO и ZrO<sub>2</sub>-MgO.

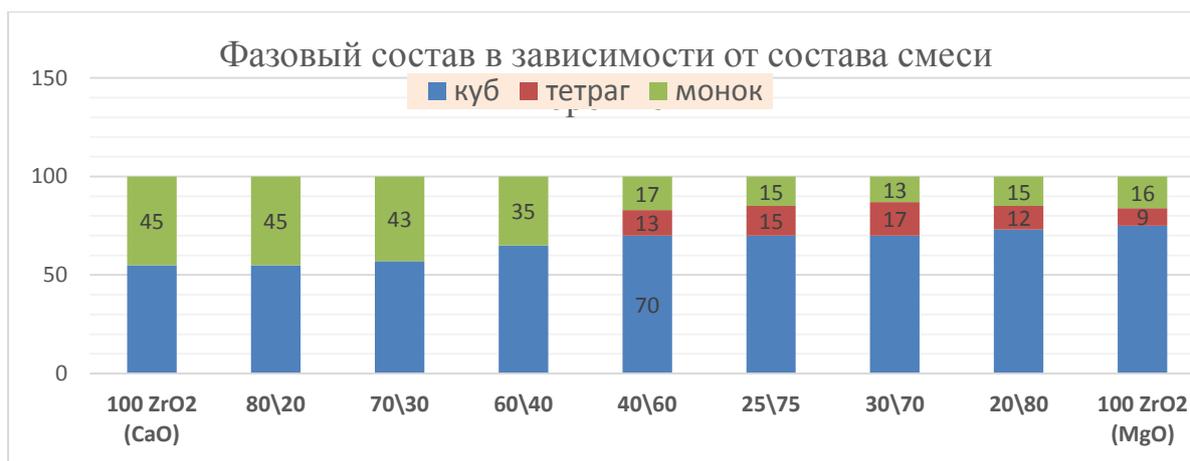


Рисунок 62 - зависимость содержания основных кристаллических фаз от состава спеченных керамических образцов втулок при режиме спекания 1700(2ч) -1400(2ч)

Исследование фазового состава спеченных образцов (рисунок 62) 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.

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 в исследовании.

Микроструктура агломератов в заготовках изделий состоит из частиц размером ~ 100 нм (рисунок 63). На сколе образца видно, что микроструктура состоит из агломератов, по границам которых располагаются кластерные поры (рисунок 63 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 наночастиц размером ~ 100- нм.

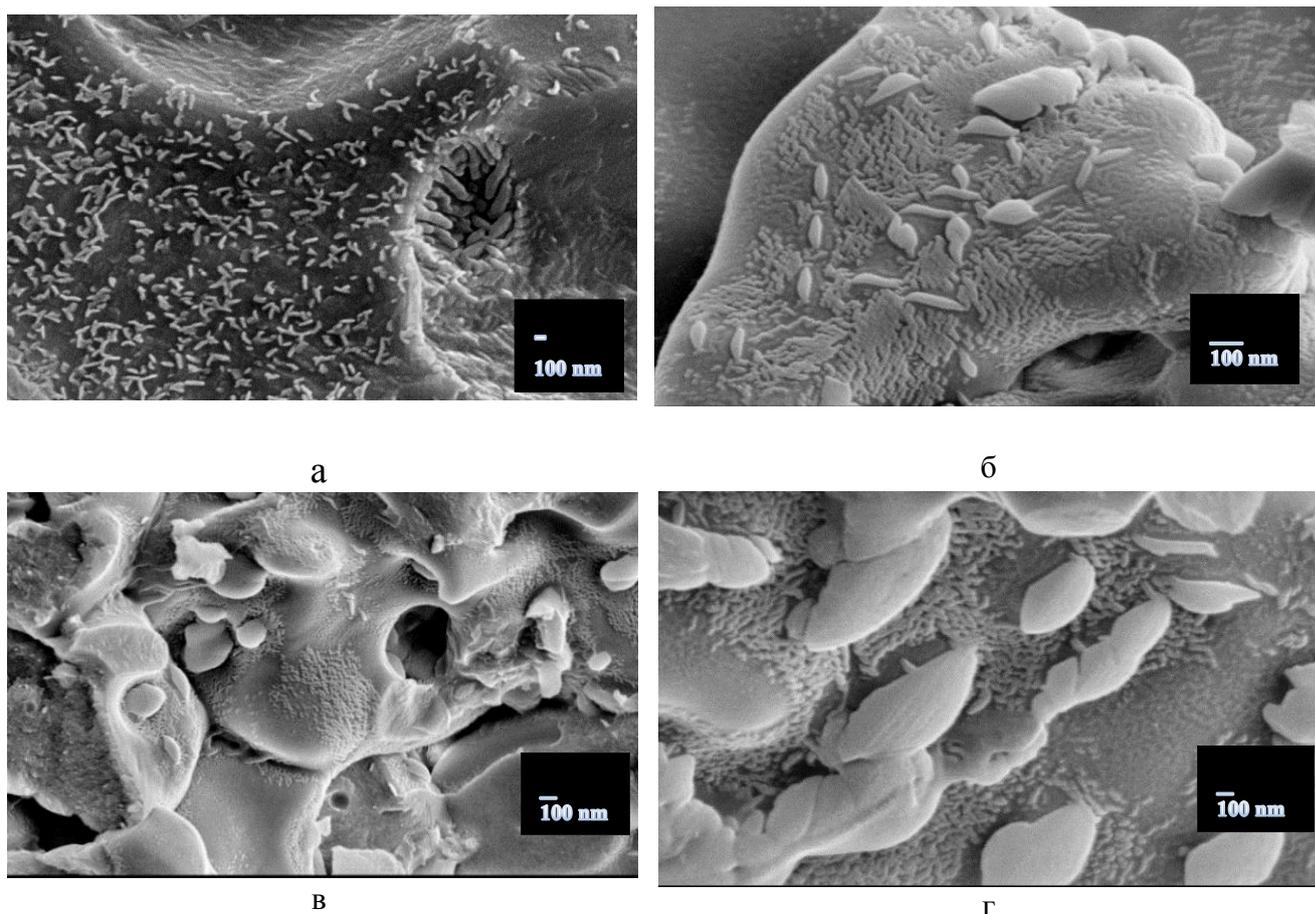


Рисунок 63 – Микроструктура керамики из смеси ЧСДЦ - CaO и ЧСДЦ - MgO соответственно: а) 40/60, б ) 30/70 ,в) 25/75, г) 35/65 , спеченных при по режиму 1700 (2ч) -1400 (4ч) со скоростью охлаждения до 600°/ч.

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

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. При этом изделия из керамики, с такой выдержавшая

максимальное количество теплосмен (14-15) без трещин и разрушения, имела 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 (СаО) 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%.

## 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°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  $ZrO_2+4\text{мол}\% Y_2O_3$  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 ( $18 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) по сравнению с керамикой без  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $23 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ ) при  $850^\circ\text{C}$ .

6. В результате проведения длительных температурных испытаний при  $850^\circ\text{C}$  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  $850^\circ\text{C}$ . 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 порами кластерного типа, при которой заготовки выдержали максимальное количество до 15 раз без трещин и разрушения теплосмен ( $1300^\circ\text{C}$  – вода).

## Используемая температура

1. Альмяшева О.В., Корыткова Э.Н., Малков А.А., Гусаров В.В. // Синтез и свойства нанокристаллических порошков и нанокерамики на основе диоксида циркония. - Сборник научных трудов «Химия поверхности и синтез низкоразмерных систем» под ред. А.А. Малыгина. СПб.: СПбГТИ (ТУ). - 2002. - С. 13-20.
2. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. // Наноструктурные материалы. - Учеб. пособие для высш. учеб. Заведений. - М.: Изд. центр «Академия». 2005. С.
3. Арасу В.К., Рао К.б.Д., Синха Р.К., Чаттопадзьяй А.К., Камат А.К. // Получение и изучение характеристик материалов системы  $\text{CaO-MgO-ZrO}_2\text{-SiO}_2$  для их применения в непрерывной разливке стали.- Огнеупоры и техническая керамика.- №: 9. - 2009.- С: 47-51.
4. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. // Наноматериалы Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения.- Москва. 2007. –С.
5. Барбашов В. И., Тимченко В.М. // Влияние примесей  $\text{Al}_2\text{O}_3$  на проводимость стабилизированного диоксида циркония. – Огнеупоры и техническая керамика №11-12-2009.-С.10-12
6. Бредихин С.И. Голодницкий А.Э., Дрожжин О.А, Истомин С.Я., Ковалевский В.П., Филиппов С.П. //Стационарные энергетические установки с топливными элементами:Материалы, технологии,рынки.-НТФ»Энергопрогресс корпорации «ЕЭЭК»,-Москва,-2017.-С.313
7. Буякова С.П. //Формирование структуры в нанокристаллической порошковой системе  $\text{ZrO}_2(\text{Me}_x\text{O}_y)$ . – Перспективные материалы.- №6.- 2007.- С.74-78
8. Буяков А.С., Зенкина Ю.А., Буякова С.П., Кульков С.Н. //Фрактальная размерность поверхности разрушения пористого  $\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$  композита.- Неорганические материалы. – Т.11.- №5.-2020.-С.1253-1259.

9. Вассерман Н.М. // Химическое осаждение из растворов //М. Химия - 1983 - С.107-111.
10. Власов А.Н. , Перфильев М.В. // Ageing of ZrO<sub>2</sub>-based solid electrolytes.- J. Solid State Ionics .- Т: 25. №: 4. - 1987.- Р 245-253.
11. Галахов А.В., Куцев С.В. // Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков диоксида циркония. - Огнеупоры.- 1993.- №2 - С.5-11.
12. Гегузин Я.Е., Макаровский Н.А., Богданов В.В. //Об особенностях механизма спекания прессовок из ультрадисперсных порошков Порошковая металлургия. – 1984. – № 6. – С. 39–44.
13. Горелик Е.И. // Современная оксидная керамика и области ее применения //Конструкции из композиционных материалов. – 2007. – №. 1. – С. 3-13.
14. Горелов В.П. // Фазовая диаграмма системы ZrO<sub>2</sub>- Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области малых содержаний окиси иттрия // - Труды института электрохимии Выпуск №26.- 1978 - С. 69-75
15. Горелов В.П. // высокотемпературные фазовые переходы в ZrO<sub>2</sub>.- Т.61.- вып.7.-2019.- С.1346-1351.
16. Геворкян Э.С., Мельник О.М., Чишкала В.А. // Фазовые структурные состояния в нанокристаллических порошках на основе диоксида циркония. - Огнеупоры и техническая керамика – 2012.-№7-8.- С. 26-31
17. ГОСТ 7875.2-2018. Изделия огнеупорные. Метод определения термической стойкости на образцах. – Введ.01.04.2019.
18. ГОСТ 2409-2014. Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения. – Введ. 01.09.2015.
19. Гусев А.И. // Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит. 2007.- С 416.
20. Дудник Е.В. Зайцева З.А, Шевченко А.В., Лопато Л.М. // Спекание ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония. - Порошковая металлургия. - 1995. №5/6.- С.43-52.

21. Заводинский В.Г. // О механизме ионной проводимости в стабилизированном кубическом диоксиде циркония. - Физика твердого тела.- 2004.-т.46.-вып.3.-С.441-445.
22. Зайцев В.А., Выбыванец В.И., Рысцов В.Н., Проценко О.В. // Влияние степени стабилизации и добавки оксида алюминия на свойства керамики  $ZrO_2$ .- Огнеупоры и техническая керамика.- №7.- 2012.- С48-51.
23. Караулов А.Г., Пискун Т.В. // Исследование огнеупоров из бадделеита, стабилизированного оксидом магния.- Огнеупоры и техническая керамика.-№1.- 2001-С.10-12.
24. Колмыков А.Г., Баринов С.М., Алымов М.И. // Основы технологий и применение наноматериалов.- Физматлит. - Москва. – 2012.- С.160-170.
25. Кузнецова Л.И., Кузнецов П.Н. Влияние способа приготовления на фазовый состав и текстурные свойства // Химия и химическая технология – 2008.- т.51.- вып.10 С.
26. Лукин Е.С. // Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Влияние агрегации порошков оксидов на спекание и микроструктуру керамики // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 1. — С. 5—9.
27. Мелихов И.В. // Физикохимия наносистем: Успехи и проблемы. Вестник РАН.- 2002.- Т.72.- №10.- С.900-909
28. Окенова А.О., Ивашутенко А.С. //Двухстадийная технология спекания корундовой и циркониевой керамики // Интернет-журнал «Науковедение» №4.- 2012.- С.1-6
29. Петрунин В.Ф., Ермолаев А.Г., Бурханов А.В. и др. // Нейтроноструктурное исследование ультрадисперсных порошков диоксида циркония. - Порошковая металлургия. – 1989. – № 3. – С. 47–52.
30. Петрунин В.Ф., Попов В.В., Чжу Х., Тимофеев А.А. // Синтез нанокристаллических высокотемпературных фаз диоксида циркония. - Неорганические материалы. - 2004.-Т.40, №3.- С.303-311

31. Промахов В. В., Жуков И. А., Ворожцов С. А., Жуков А. С., Ворожцов А. Б. // Термостойкие керамические композиты на основе диоксида циркония. - Журнал Новые огнеупоры. №11. 2015. С. 39-44.
32. Прохоров И.Ю. // Эффекты неидеальности твердых растворов в ионных проводниках на основе диоксида циркония. // Огнеупоры и техническая керамика - №11. - 2009.- С. 1200
33. Рутман Д.С., Торопов Ю.С., Плинер С.Ю. и др.// Высокотемпературные материалы из диоксида циркония.- Изд. Металлургия. 1985. - С. 112-115.
34. Скороход В. В, Гнесин Г.Г. // Неорганическое материаловедение. Основа науки о материалах. Изд. Киев.-Т.1.- 2008.- С.746-747.
35. Солнцев К.А., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Баринов С.М. // Технология конструкционных наноструктурных материалов и покрытий.- Издательский дом «Беларусская наука».- 2011.- С. 200-280.
36. Торопов Н.А., Барзаковский В.П., Лапин В.В., Курцева Н.Н. // Диаграммы состояния силикатных систем.- Изд. «Наука» .1969.- Ленинград. - С.423-427
37. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г.. // Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий.- Издательство Томского политехнического университета. - Томск.- 2008. - С.23-27
38. Чеботин В.Н., Перфильев М.В. // Электрохимия твердых электролитов.- Москва изд. Химия.- 1978.- С.125
39. Чумаков Д.М. // Перспективы использования аддитивных технологий при создании авиационной и ракетно-космической техники.- Электронный журнал «Труды МАИ». Выпуск № 78. [www.mai.ru/science/trydy/](http://www.mai.ru/science/trydy/)
40. Шабанова Н.А., Попов В.В., Саркисов П.Д., Химия и технология нанодисперсных оксидов.- Москва изд. ИКЦ «Академкнига». - 2007.- С.84-97.
41. Явойский В.И., Лузгин В.П., Вишкарёв А.Ф. // Окисленность стали и методы её контроля. – М. : Металлургия, 1970. – С 286.

42. Brossmann U. Knontu G. Schaefer H.E. Wurschum R. // m R. // Oxygen diffusion in nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>// Rev. Adv. Mater. Sci. № 6. - 2004.- P. 7-11.
43. Masaki Takaki., Shinio Koyokazu Toray Ind.,INC.Спеченный материал на основе диоксида циркония и способ его получения.// Патент США №4742030
44. Huang W. C, J. Wei // Simulation of atomic-scale defects in the clustering and oxygen jumping process of 8mol% yttria-stabilized zirconia.- Journal of Ceramic Processing Research, Vol. 11, No. 6, pp. 641-647.
45. Wachsman Eric D., Kang Taek // Lee wering the temperature of Solid Oxide Fuel Cells Science -V.334.-2011.-P.935-939
46. Madani A., Amdouni A.C., Abdelmonaem Touati, Mongi Labidi, Hedi Boussetta, Claude J. Monty.// Ionic Conductivity of 4%mol, 9.5%mol Yttria doped Zirconia Nanomaterials and (YSZ )0.98-(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)0.02 Nanocomposites
47. Li B, X. Zheng, Z. F. Fu // Fast densification of nanocrystalline yttria ceramics without grain growth// International Journal of Self-Propagating High-Temperature Synthesis 2015, Volume 24, Pp 14–20
48. Buchi M., Suresh // Structural and electrical properties of co-doped zirconia electrolyte for intermediate temperature solid oxide fuel cell application.- Issue International Journal of Energy Research V 36, Issue 14. - 2012.- P 1291–1297
49. Aboras M. M. et al., // Effect of Sintering Temperature on the Mechanical Properties of Nanostructured Ceria-Zirconia Prepared by Colloidal Process, Advanced Materials Research, Vol. 1125, pp. 401-405, 2015. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.1125.401>
50. Reis S.L. and Muccillo E.N.S. // Two-Step Sintering of Samaria-Doped Ceria", Materials Science Forum. - Vols. 660-661 2010.- P 807-812 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661>.
51. M. K. Manosso et al., //Two-Steps Sintering of Alumina-Zirconia Ceramics // Materials Science Forum, Vols. 660-661, pp. 819-825, 2010 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.660-661.819>

52. Hui Huang; Bin Wei; Fu-Qiang Zhang; Jing Sun; Lian Gao, //Effect of two-step sintering method on properties of zirconia ceramic// West China journal of stomatology Volume: 26 2008. P1000-1182
53. Rajeswari K., Reddy A., Rajasekhar, Hareesh U.S., Saha B.P., Johnson R.// Micro structural control of stabilized Zirconia ceramics (8YSZ) through modified conventional sintering methodologies . journal : Science of Sintering, V 42, 2010
54. Wójtowicz B., Pyda. W., Labuz A. // Monoclinic zirconia sintered bodies prepared via two-step sintering and characterisation of selected mechanical properties// journal : Ceramics – Silikáty 57 (3) 2013. P185-189
55. Koji Matsui, Takanori Yamakawa // Sintering mechanism of fine zirconia powders with alumina added by powder mixing and chemical processes/- J. Mater.Sci. -2008.-43.-P. 2745-2753
56. Zhang H., Li Z., Byung-N. Kim, K. Morita, H. Yoshida, K. Hiraga, and Y. Sakka Effect of Alumina Dopant on Transparency of Tetragonal Zirconia. // 11 Advanced Materials Processing Unit, National Institute for Materials Science, 1-2-1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 2012 - 305-0047, Japan
57. Michael J. Readey, Ran-Rong Lee, John W. Halloran, Arthur H. HeueP Processing and Sintering of Ultrafine MgO-ZrO<sub>2</sub> and (MgO,Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> Powders Sinterability of Agglomerated Powders // 1. Am. Ceram. Soc., 76 [2] 1984. P 83-89
58. Maland D., Suciú C., Warnhus I., Hoffmann A.C. Sintering of 4YSZ (ZrO<sub>2</sub>+4 %molY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) nanoceramics for solid oxide fuel cells (SOFCs), their structure and ionic conductivity // J. Eur.Ceram. Soc.- 2009- 29 – p.2537-2547
59. Inner, J., Vaidhyanathan, B., Paul, A., Annaporani, K., Raghupathy, // Compositional effects in nanostructured yttria partially stabilized zirconia, Int. J. Appl. Ceram. Tec.,- 2011- №8, p. 766 – 782,
60. Suárez, G., Sakka, Y., Suzuki, T.S., Uchikoshi, T., Zhu, X., Aglietti, E.F.// Effect of starting powders on the sintering of nanostructured ZrO<sub>2</sub> ceramics by colloidal processing //Sci. Technol. Adv. Mat.- 2009. - №10, P. 1 – 8

61. Schneider, J., Begand, S., Kriegel, R., Kaps, C., Glien, W., Oberbach, T.// Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia, *J. Am. Ceram. Soc.*, .- 2008-91, P 3613–3618,
62. Kern, F.: Sintering conditions, microstructure and properties of alumina 10 vol% zirconia nanocomposites, *J. Ceram. Sci. Tech.*, - 2012-3, P1–8
63. Takaora K., Hirota K., Kato M., Yamaguchi O., Ohtaka S., Fabrication of Meta-Stable monoclinic zirconia ceramics with a high density using a piston-cylinder type high-pressure apparatus // *Journal of the Society of Materials Science, Japan* – 2006.- vol.55. - №3.- P.258-263
64. Hasegawa R., Shiomi H., Effect of surfactant on the yttria-stabilized zirconia synthesized from hydrolysis method // *Journal of the Society of Materials Science, Japan* – 2005.- vol.54. - №6.- P.590-596
65. Wang. J., Yu Q., Zheng S., Gao X., Preparation of ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite nanopowder by liquid-phase precipitation method // *Journal of the Chinese Ceramic Society* – 2005.- vol.33. - №3.- P.335-339
66. Johannes M., Schneider J., Processing of Nanostructured Zirconia Composite Ceramics with High Aging Resistance // *Advances in the Field of Nanostructured Ceramic Composites*– 2012.- vol.3. - №3.- P.151-158
67. Schneider J., Begand S., Kriegel R, Kaps C., Glien W., Oberbach, T.: Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia, // *Journal of Am. Ceram. Soc.*, – 2008.- vol.91.- P. 3613– 3618.
68. Maglia F., Tredici I., Anselmi-Namburini G., Densification and properties of bulk nanocrystalline functional ceramics with grain size below 50nm// *Journal of the European Ceramic Ceram. Society.* – 2013.- vol.33.-№6.- P. 1045– 1066.
69. He T., He Q., Wang N., // Synthesis of nano-sized YSZ powders from glycine-nitrate process and optimization of their properties.- *Journal of Alloys and Compounds* – 20053.- vol.396. - P. 309– 315.
70. Tab Kendal K., Singhal S.C. // *High temperature solid oxide fuel cells: fundamentals, design, and application* .- *Journal Elsevier .Oxford* – 2003. C.

71. Min-Sung Kim, Shin-Il Go, Jin-Myung Kim, Young-Jo Park, Ha-Neul Kim, Jae-Woong Ko, Seung-Hwa Jung, Jae-Yuk Kim, Jon-Do Yun // Sinterability of Low-Cost 3Y-ZrO<sub>2</sub> Powder and Mechanical Properties of the Sintered Body.- Journal of the Korean Ceramic Society. 2017. 54(4) P 285-291.
72. Ghatee, M. Shariat, and J. Irvine, // Investigation of Electrical and Mechanical Properties of 3YSZ/8YSZ Composite Electrolytes . Solid State Ionics. V180 [1].2009. P. 57-62
73. Kiran S.Naik, Vincenzo M.Sglavo, RishiRaj // Field assisted sintering of ceramic constituted by alumina and yttria stabilized zirconia <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.02.042>. Journal of the European Ceramic Society V 34, Issue 10. – 2014.- P 2435-2442
74. Yasuro Ikuma , Toshio Sugiyama and Junko Okano // Grain size of MgO and polymorphic phases of ZrO<sub>2</sub> in zirconia-toughened MgO // <https://doi.org/10.1557/JMR.1993.2757>
75. Khattab R.M., Wahsh M.M.S., Zawrah M.F. // Microwave combustion synthesis of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> ceramics: Sinterability, microstructure and mechanical properties.- Materials Chemistry and Physics. V. 212.- 2018.P. 78-86
76. Min-Sung Kim, Shin-Il Go, Jin-Myung Kim, Young-Jo Park, Ha-Neul Kim, Jae-Woong Ko, Seung-Hwa Jung, Jae-Yuk Kim, Jon-Do Yun //Sinterability of Low-Cost 3Y-ZrO<sub>2</sub> Powder and Mechanical Properties of the Sintered Body.- Journal of the Korean Ceramic Society- 2017- 54(4): 285-291 <https://doi.org/10.4191/kcers.2017.54.4.03>
77. Harushige Tsubakino // Isothermal Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in a Zirconia–Yttria System - Japan Materials Transactions. 2005. Vol. 46, N. 7 P . 1443 - 1451
78. Boulfrad., Djurado., Fouletier // Electrochemical characterization of nanostructured zirconias – J. Solid State Ionics - 2009. T. 180. № 14-16. C. 978-983.

79. Dell'Agli G., Mascolo G. // Sinterability of 8Y-ZrO<sub>2</sub> powders hydrothermally synthesized at low temperature – J. Solid State Ionics - 2003. - T: 160.- №: 3-4 P 363-
80. Wakako Araki Yoshinori Imai Tadaharu Adachhi // Mechanical stress effect on oxygen ion mobility in 8mol % yttria-stabilized zirconia electrolyte /-J. European Ceramic Society.-29.- 2009.- P.2275-2279
81. Michael J. Readey, Ran-Rong Lee, John W. Halloran, Arthur H. Heue // Processing and Sintering of Ultrafine MgO-ZrO<sub>2</sub> and (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>) Powders Sinterability of Agglomerated Powders.- J. Am. Ceram. Soc. 1984. V.76 (2). P. 83-89.
82. Hannink R. H. and Garvie R. C.// Subeutectoid aged Mg-PSZ alloys with enhanced thermal up-shock resistance.- J. Mater. Sci. –1982. –17. –P.2837-2843.
83. Daniel Glymond, Michael J. Vick, Finn Giuliani, Luc J. Vandeperre High-temperature fracture toughness of mullite with monoclinic zirconia // J. Am. Ceram. Soc. 2017, V. 100 (4). P. 1570-1577
84. Aragón-Duarte M.C., Nevarez-Rascón, Esparza-Ponc H.E. Nevarez-Rascón M.M., Talamantes R.P., Ornela C., Mendez-Nonell J., González-Hernández, Yacamán M.J., Hurtado-Macías A. // Nanomechanical properties of zirconia- yttria and alumina zirconia- yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging // Ceramics Internationala V 43. 5. 2017. P 3931-3939  
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.033>
85. Pfeifer S, Demirci P, Duran R, Stolpmann H // Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials // Journal of the European Ceramic Society V 36. Issue 3 2016. Pages 725-731.  
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.028>
86. Meunier C., Zuo F., Peillon N., Saunier S. // In situ study on microwave sintering of ZTA ceramic: Effect of ZrO<sub>2</sub> content on densification, hardness, and toughness - J. Am. Ceram. Soc. V100. Issue3 .2017. P 929-936  
<https://doi.org/10.1111/jace.14658>

87. Maiti P., Bhattacharya M., Das PS. // Indentation size effect and energy balance issues in nanomechanical behavior of ZTA ceramics // *Ceramics International* V. 44. Issue 8. 2018, P. 9753-9772 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.210>.
88. Mistler R.E., Twiname E.R. Tape // *Casting theory and practice*. – 2000. – P.7-15, 72-77
89. Ronald C. Garvie, Morey Rd., Beaumaris, Victoria; Richard H. J. Hannink, Huntingdale Rd. // *Partially stabilized zirconia ceramics*. - патент США. - № 4,279,655 45 21.07. – 1981-
90. Jan-Fong Jue, AniL Vasudeo Virkar // T –phase zirconials for high temperature applications// Патент США № 6284692B1.- 04.09.2001г.
91. Aragón-Duarte M.C., Nevarez-Rascón, Esparza-Ponc H.E. Nevarez-Rascón M.M., Talamantes R.P., Ornela C., Mendez-Nonell J., González-Hernández, Yacamán M.J., Hurtado-Macías A. // Nanomechanical properties of zirconia- yttria and alumina zirconia- yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging // *Ceramics International* V 43.5. 2017. P 3931-3939 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.12.033>
92. S Pfeifer, P Demirci, R Duran, H Stolpmann // Synthesis of zirconia toughened alumina (ZTA) fibers for high performance materials // *Journal of the European Ceramic Society* V 36. Issue 3 2016. Pages 725-731. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.028>

## **ПРИЛОЖЕНИЯ**

## Список патентов и краткое описание

1. **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.- 26.02.2001г.

Изобретение относится к способу изготовления керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, с небольшими добавками фторидов натрия и калия, получаемого химическим осаждением из растворов солей. В способе применяется спекание в области кубической фазы с последующим резким охлаждением для получения трансформируемой тетрагональной фазы ( $t'$ ), которая способствует повышению термомеханических свойств: стойкости к термоудару 450-500°C, микротвердости 14000-15000 МПа, предела прочности при статическом изгибе >400 МПа, критического коэффициента интенсивности напряжений 7-8 МПа\*м<sup>1/2</sup> при размере зерна  $ZrO_2$  50-70 мкм. Данным способом из керамики на основе диоксида циркония можно изготавливать изделия, обладающие повышенными термомеханическими свойствами и работающими в условиях повышенных термических нагрузок.



2. **Кораблева Е.А.**, Якушкина В.С., Некрасов Е.В., Саванина Н.Н., Русин М.Ю. Патент РФ на изобретение № **2379670** // Электрохимический элемент и способ его изготовления от 27.01.2010.

Изобретение относится к измерительной технике и может быть использовано для изготовления датчиков измерения концентрации кислорода в различных газах (воздух, азот, горючие газы, выхлопные газы автомобилей) и в широкой области давлений парциального давления кислорода (от 5кПа до 100кПа). Электрохимический элемент представляет собой спеченный ламинат из керамических пленок, включающий в себя кислородный насос и измерительную ячейку. Ячейка кислородного насоса состоит из слоя твердого электролита на основе диоксида циркония с нанесенными платиновыми пористыми электродами. Твердые электролиты кислородного насоса и измерительной ячейки изготовлены из диоксида циркония, полностью стабилизированного оксидами иттрия и скандия с низким удельным сопротивлением менее 5 Ом см в кубической кристаллической фазе в виде тонкой пленки толщиной 10-50 мкм. Полость для накачивания и выкачивания кислорода находится в слое керамики на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом магния в моноклинной кристаллической фазе толщиной 350-600 мкм с высокими значениями удельного сопротивления более 100 Ом см. Этот слой играет роль прокладки, препятствующей утечки ионов кислорода между твердыми электролитами электрохимического элемента и является несущим для всех остальных тонких слоев: слоев твердых электролитов измерительной ячейки толщиной 10-50 мкм и кислородного насоса толщиной 10-50 мкм, платиновых пористых электродов 10-20 мкм, нагревательного элемента толщиной 10-20 мкм, расположенного между изолирующими слоями из оксида алюминия толщиной 20-30 мкм. Тонкие слои наносят способом трафаретной печати из паст на гибкую не спеченную керамическую пленку.

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2379670

**ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ ЭЛЕМЕНТ И СПОСОБ ЕГО  
ИЗГОТОВЛЕНИЯ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное унитарное  
предприятие "Обнинское научно-производственное  
предприятие "Технология" (RU)*

Автор(ы): *с.м. на обороте*

Заявка № 2008141078

Приоритет изобретения 17 октября 2008 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Российской Федерации 20 января 2010 г.

Срок действия патента истекает 17 октября 2028 г.

*Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной  
собственности, патентам и товарным знакам*



Б.П. Симонов

**З. 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.- 03.11. 2009г.

Изобретение относится к способу изготовления износостойкой керамики на основе диоксида циркония частично-стабилизированного оксидом иттрия и может быть использовано при изготовлении деталей трибологического применения в качестве фильер, волок, подшипников и т.д. В способе применяется химический способ осаждения гидроксидов циркония и иттрия из смеси солей с удельной поверхностью не менее  $200 \text{ м}^2/\text{г}$  с дальнейшей термообработкой порошков при температуре  $900\text{-}1000^\circ \text{C}$ . Спекание заготовок, сформованных из этого порошка осуществляют в области существования тетрагональной фазы. Быстрый подъем и резкое охлаждение позволяют получать керамику с наноструктурой до  $200 \text{ нм}$  и со  $100 \%$  содержанием тетрагональной кристаллической фазы. Это значительно повышает износостойкость керамики в условиях сухого трения в паре со сталью. Материал имеет плотность более  $5,95 \text{ г/см}^3$ .

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2411217

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ИЗНОСОСТОЙКОЙ  
КЕРАМИКИ**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное унитарное  
предприятие "Обнинское научно-производственное  
предприятие "Технология" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2009140333

Приоритет изобретения 03 ноября 2009 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Российской Федерации 10 февраля 2011 г.

Срок действия патента истекает 03 ноября 2029 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной  
собственности, патентам и товарным знакам

Б.П. Симонов



4. **Кораблева Е.А.** , Якушкина В.С. Саванина Н.Н., Русин М.Ю., Викулин В.В.  
Патент РФ на изобретение // Способ изготовления плотной керамики для  
твердого электролита . № **2382750**. С04В 35/486 - 27.02.2010

Изобретение относится к способам изготовления плотной керамики для твердого электролита на основе диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия, скандия, магния, кальция из порошков, полученных методом химического осаждения гидроксидов из растворов солей. В способе применяется в качестве метода удаления влаги из осажденных гидроксидов распылительная сушка, которая позволяет получать порошки с заданными удельной поверхностью и пикнометрической плотностью. Осажденные гидроксиды имеют удельную поверхность 80 - 150 м<sup>2</sup>/г, пикнометрическую плотность - 4,5 - 5,0 г/м<sup>3</sup>, оксиды - удельную поверхность 5-7 м<sup>2</sup>/г, пикнометрическую плотность 5,9 - 6,0 г/м<sup>3</sup>. С помощью данного способа изготавливают твердые электролиты для электрохимических устройств с высокой плотностью, гомогенным распределением добавок и высокими проводящими свойствами.

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ

**ПАТЕНТ**

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2382750

**СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ПЛОТНОЙ КЕРАМИКИ ДЛЯ  
ТВЕРДОГО ЭЛЕКТРОЛИТА**

Патентообладатель(ли): *Федеральное государственное унитарное  
предприятие "Обнинское научно-производственное  
предприятие "Технология" (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2008141079

Приоритет изобретения 17 октября 2008 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Российской Федерации 27 февраля 2010 г.

Срок действия патента истекает 17 октября 2028 г.

Руководитель Федеральной службы по интеллектуальной  
собственности, патентам и товарным знакам



Б.П. Симонов

**5.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 на изобретение №2513973.- С04В 35/486 - 10. 09.2012**

Изобретение относится к области технической керамики на основе диоксида циркония с трансформируемой тетрагональной ( $t'$ ) кристаллической фазой и может быть использовано для изготовления износостойких деталей в соединительных изделиях для ВОЛС, пар трения в насосах для перекачки абразивосодержащих и агрессивных жидкостей, деталей в условиях повышенных механических нагрузок. В способе применяется химический способ осаждения гидроксидов циркония и иттрия с обжигом совместно осажденных гидроксидов с определенным значением влажности (55-60)% смеси и определенной скоростью нагрева (350-400)°С/ч с целью перевода гидроксидов в оксиды. Это позволяет получать плотную керамику с наноструктурой и с трансформируемой тетрагональной ( $t'$ ) кристаллической фазой, отвечающей за повышение механических свойств и необходимой для изготовления керамических коннекторов с точными капиллярными отверстиями для соединения оптических волокон.

## РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



## ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2513973

СПОСОБ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ  
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Патентообладатель(ли): *Российская Федерация, от имени которой  
выступает Министерство промышленности и торговли  
Российской Федерации (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012138548

Приоритет изобретения **10 сентября 2012 г.**

Зарегистрировано в Государственном реестре  
изобретений Российской Федерации **24 февраля 2014 г.**

Срок действия патента истекает **10 сентября 2032 г.**

*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Б.П. Симонов*



**б. 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

Изобретение относится к области керамических материалов и может быть использовано для изготовления огнеупорных форсунок, сопел, втулок для распыления металлических расплавов, дозаторов для непрерывной разливки сталей, тиглей для индукционной плавки драг металлов и промышленных сплавов, деталей, подвергающихся термическому удару при температурах эксплуатации 1570-1800°С.

Способ изготовления термостойкой керамики на основе диоксида циркония, включает смешение диоксида циркония со стабилизирующими добавками, обжиг, формование и спекание с дальнейшей изотермической выдержкой при охлаждении. В качестве стабилизирующих добавок одновременно применяются оксид кальция и оксид магния, при этом добавка стабилизирующих оксидов осуществляется путем смешения (25 – 40) мас% диоксида циркония частично стабилизированного оксидом кальция в количестве (4,0 – 6,0) мас % и имеющего размер частиц от 8 до 15 мкм более 75% с (60 - 75) мас% диоксида циркония частично стабилизированного оксидом магния в количестве (2, 5 – 4,0 ) мас% и имеющего размер частиц от 2 до 5 мкм более 75%, и последующим двухстадийным спеканием с охлаждением от максимальной температуры со скоростью (610-650)°С/ч до температуры в интервале (1400 – 1000)°С с изотермической выдержкой 2 - 4 часа при температуре из этого интервала.

Техническим результатом изобретения является улучшение термостойких свойств керамики на основе диоксида циркония и упрощение технологии изготовления.

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* Г.П. Ивлиев



УТВЕРЖДАЮ

Заместитель генерального  
директора по производственной  
деятельности

АО «ОНПП «Технология»  
им. А.Г.Ромашина»

А.К. Хмельницкий  
«22» 01 2021 г.



АКТ

внедрения результатов диссертационной работы  
Кораблевой Елены Алексеевны на тему  
«Физико-химические закономерности синтеза и спекания  
наноструктурных материалов на основе  $ZrO_2$ »

Настоящий акт составлен в том, что на основе результатов диссертационной работы Кораблевой Е.А., представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук, разработаны и внедрены в производство АО «ОНПП «Технология им. А.Г.Ромашина» следующие керамические порошки, материалы и изделия на их основе:

- порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидами иттрия и алюминия (ТУ 1-596-506-2013, ТИ 596.25000.1424);
- порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом иттрия (ТУ 1-596-504-2013, ТИ 596.25000.1422);
- порошок диоксида циркония, стабилизированный оксидом магния (ТУ 1-596-502-2013, ТИ 596.25000.1420);
- керамический материал ОТМ 363 состава  $ZrO_2-Y_2O_3$  (ТУ 1-596-505-2014, ТИ 596.25000.1423) и изделия его основе ОТИ 1621 (ТИ 596.25000.1442), пробирки, керамические пины для контактной сварки, плунжеры для насосов;
- керамический материал ОТМ 364 на основе  $ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_3$  (ТУ 1-596-507-2014, ТИ 596.25000.1425) и изделия на его основе: электрохимические элементы планарного типа ОТИ 1648, ОТИ 1666.01, ОТИ 1336 (ТИ 596.25000.1280; ТИ 596.25000.1492; ТИ 596.25000.1560, соответственно);
- керамический материал ОТМ 365 состава  $ZrO_2-MgO-CaO$  и изделия на его основе: тигли, пробирки, втулки, дозаторы, сопла, огнеупорные сектора

ОТИ1919.001 для футеровки печей при плавлении кварцевого стекла (ТИ 596.25000.1705).

Автор диссертационной работы является основным разработчиком технологических процессов.

Разработанные керамические изделия серийно выпускаются в АО «ОНПП «Технология» им. А.Г.Ромашина» и успешно применяются в следующих объектах:

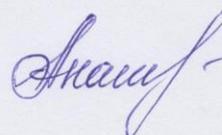
– чувствительные элементы в качестве твердых электролитов датчиков концентрации кислорода в жидкометаллическом теплоносителе ядерного реактора;

– пробирки для датчиков диэлектрической проницаемости (отзыв Заказчика, исх. № 14/20 от 13.02.20 г.);

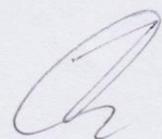
– огнеупорные сектора для футеровки печей при плавлении кварцевого стекла (отзыв Заказчика, исх. № 17 от 20.01.21 г.)

В период 2018-2020гг., благодаря внедрению результатов диссертационной работы Кораблевой Е.А., объем поставок и продаж изделий из диоксида циркония гражданского назначения увеличился с 6 % до 50 % от общего количества гражданской продукции.

Начальник лаборатории 12  
разработки материалов на основе тугоплавких  
оксидов, технологии изготовления из них  
радиопрозрачных обтекателей, к.т.н.

 А.А. Анашкина

Начальник сектора 121  
синтеза материалов на основе тугоплавких  
оксидов и разработки технологии получения  
материалов, к.т.н.

 Г.И. Куликова

Начальник лаборатории 13  
комплексных исследований свойств  
конструкционных материалов, к.ф.-м.н.

 М.О. Забейжайлов



тел.: 8(8452) 58-41-55, +79272266914  
E-mail: dpyatnitskiy@yandex.ru  
Интернет: sanema64.ru

Общество с ограниченной ответственностью «САНЭМА»  
ИНН 6452135780 КПП 645201001  
ОГРН 1186451025617  
РФ, 410009, г. Саратов, пр-кт им. 50 лет Октября, д. 34/56, кв. 53

Исх. 14/20 от 13 февраля 2020 г.

Директору НПК «РПО»-  
главному конструктору  
Русину М.Ю.

Уважаемый Михаил Юрьевич!

Выражаю Вам искреннюю благодарность за оказанное содействие в разработке новой технологии по изготовлению датчиков диэлектрической проницаемости жидкости нефтяных и газовых скважин.

Ваша организация изготовила и поставила пробирки из диоксида циркония и оксида алюминия. Специалисты ООО «САНЭМА», занимающиеся разработкой геофизической аппаратуры, провели стендовые испытания пробирок в составе скважинного геофизического комплекса. В прилагаемом Протоколе испытаний описаны полученные результаты.

Планируем продолжение сотрудничества в дальнейших разработках.

Директор



Пятницкий Д.Ю.



**ПРОТОКОЛ**  
**испытаний керамических пробирок на баропрочность**

**Объект испытаний**

Керамические пробирки для датчика измерения диэлектрической проницаемости жидкостей, изготовленные по чертежам (Приложение 1) в АО «ОНПП «Технология» им. А. Г. Ромашина» на основе  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ .

**Цель испытаний**

Проверка прочности заглушенных керамических пробирок для датчика измерения диэлектрической проницаемости жидкостей на воздействие внешнего гидростатического давления до 130 МПа.

**Методика проведения испытаний**

Методика испытаний приведена в Приложении 2.

**Испытательное и измерительное оборудование**

- Камера тепла и холода КТХ-74-40/165 ТУ4343-023-00141798-2014
- Насосная станция высокого давления СИ-150/NF-40-К
- Грузопоршневой манометр МП-1600 ТУ 4212-007-91357274-2016

**Порядок проведения испытаний**

- Собрали испытательный стенд (Фото 3).
- Расположили испытуемую пробирку из  $Al_2O_3$  внутри камеры высокого давления;
- Провели испытания при температуре  $24^{\circ}C$  в соответствии с Методикой испытаний (Приложение 2).
- **Вследствие разрушения пробирки из  $Al_2O_3$  испытания при температуре  $150^{\circ}C$  не проводились.**
- Расположили испытуемую пробирку из  $ZrO_2$  внутри камеры высокого давления;
- Провели испытания при температуре  $24^{\circ}C$  в соответствии с Методикой испытаний (Приложение 2).
- Расположили испытуемую пробирку из  $ZrO_2$  внутри камеры высокого давления;
- Провели испытания при температуре  $150^{\circ}C$  в соответствии с Методикой испытаний (Приложение 2).

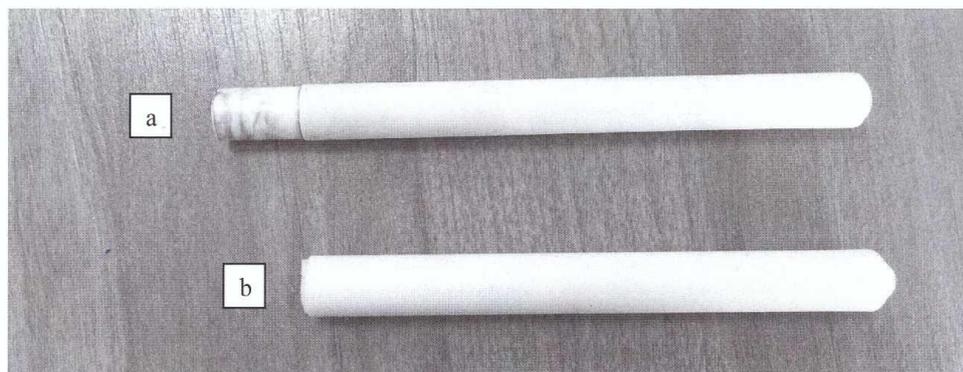
### Результаты испытаний

Реальный средний диаметр керамических пробирок составил 11,25 мм.

При проведении испытаний керамической пробирки на основе  $Al_2O_3$  при подъеме давления со 100 МПа до 130 МПа произошел щелчок внутри камеры высокого давления при подходе к отметке 110 МПа. После снятия давления до атмосферного и разбора камеры обнаружили обрыв керамической пробирки в месте окончания обработанного участка пробирки. Сама пробирка в основной своей части без повреждений. Полученное предельное значение внешнего гидростатического давления для данной конструкции пробирки составило 100 МПа.

Испытания керамической пробирки на основе  $ZrO_2$  выполнены в полном объеме, в том числе при температуре 150°C. Сколов, обрывов и следов протечки не обнаружено. Полученное предельное значение внешнего гидростатического давления для данной конструкции пробирки составило 130 МПа. Данная конструкция пробирки на основе  $ZrO_2$  пригодна для использования ее в датчиках геофизических приборов при аномально высоком гидростатическом давлении и аномально высоких температурах.

Результаты испытаний :



- а) Пробирка из керамики на основе  $ZrO_2$  после испытаний при температуре 150 °С и давлении 130МПа
- б) Пробирка из керамики на основе  $Al_2O_3$  после испытаний при температуре 24 °С и давлении 130МПа. Обрыв по линии перехода диаметров

Главный конструктор

 Сотников В. Н.

Ведущий конструктор проекта

 Селезнев Д. В.

**Общество с ограниченной ответственностью  
«НПФ «Кварцевое стекло»**

192171, г. Санкт-Петербург, ул. Бабушкинская, д. 36, корп. 1, т. 560-16-87, e-mail: [Sto2@bk.ru](mailto:Sto2@bk.ru), [www.kvarcevoesteklo.ru](http://www.kvarcevoesteklo.ru)  
ИНН 7811156428, КПП 781101001  
ОГРН 1137847005359

р/сч 40702810655130001588, к/сч 30101810500000000653 СЕВЕРО-ЗАПАДНЫЙ БАНК ОАО "СБЕРБАНК РОССИИ"

20 января 2021 г

Директору НПФ РПО, главному конструктору

Иск. № 17

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина

Русину М.Ю.

Уважаемый Михаил Юрьевич!

В период с 12.10.2020 по 25.12.20 г. ООО «НПФ «Кварцевое стекло» проводило рабочую плавку кварцевого стекла на установке непрерывного действия К-2000. В качестве огнеупорной футеровки печного пространства наряду с секторами зарубежного производства (Украина, США) нами были использованы сектора из диоксида циркония производства АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина. Рабочая температура в зоне выработки кварцевого стекла превышает 2000 °С, атмосфера печи – водород и газообразный монооксид кремния SiO.

Огнеупорные сектора производства АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина успешно прошли испытания и подтвердили заявленные теплофизические характеристики, показав высокие эксплуатационные качества и надежность аналогичную лучшим образцам зарубежных производителей, что позволяет в дальнейшем полностью отказаться от закупок огнеупора у иностранных компаний.

ООО «НПФ «Кварцевое стекло» готово заказать комплект огнеупорной футеровки из диоксида циркония. В комплект футеровки входит 3 вида секторов со следующими геометрическими параметрами:

1. Rвн – 190 мм, S – 28 мм;
2. Rвн – 220 мм, S – 28 мм;

Высота основной шахты в сборе 1230 мм, шахта собирается из секторов №1 и №2

3. Rвн – 103 мм, S – 28 мм, высота сборки – 160 мм;

С Уважением,

Генеральный директор

ООО «НПФ «Кварцевое стекло»



Лесников П.А.