



«Синтез и исследования керамических материалов на основе диоксида циркония»

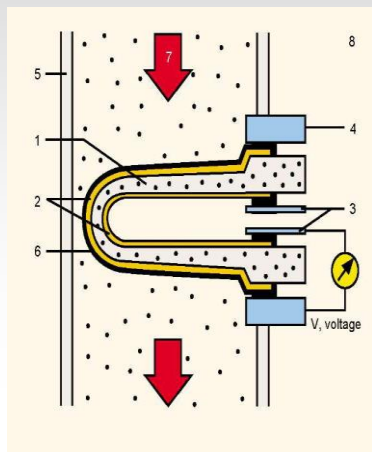
Кораблева Е.А., Пимкин Р.А., Анашкина А.А., Харитонов Д.В.

АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»,
г. Обнинск, Россия;
E-mail: info@technologiya.ru



Датчики концентрации кислорода в газовых средах и расплавах металлов

Пробирочный тип



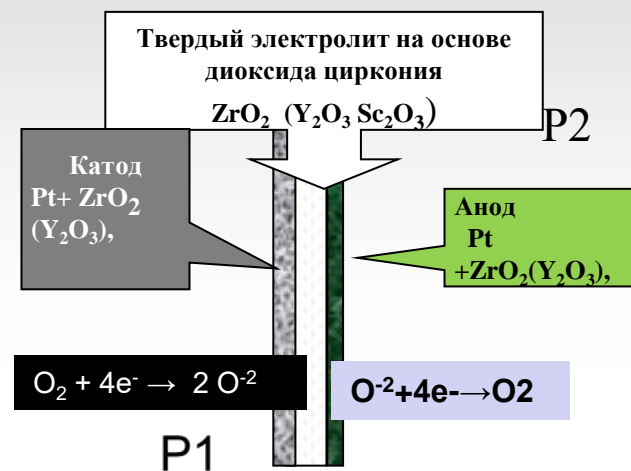
- 1 - керамика;
- 2 - анод, катод из платины;
- 3-эталонный воздух P1;
- 4контакты;
- 5-измеряемый газ P2

Принцип измерения содержания кислорода основан на уравнении Нернста

$$\Delta U = \frac{K_b * T}{e_0} * \ln \left(\frac{P1}{P2} \right)$$

- n - число электронов, участвующих в реакции;
- F - число Фарадея;
- R - универсальная газовая постоянная;
- T - температура, К;
- P - парциальное давление (содержание)кислорода.

Пленочный твердый электролит



Керамические твердые электролиты, должны обладать:

- стабильностью химических, фазовых, структурных, размерных свойств в окислительной и восстановительной атмосферах;
- достаточным уровнем ионной проводимости;
- газоплотностью, т. е. достаточным уровнем плотности для предотвращения смешивания газов анодного и катодного пространства;
- высокими термо-механическими свойствами, стабильными при длительной эксплуатации в интервале температур **600- 700° С**.

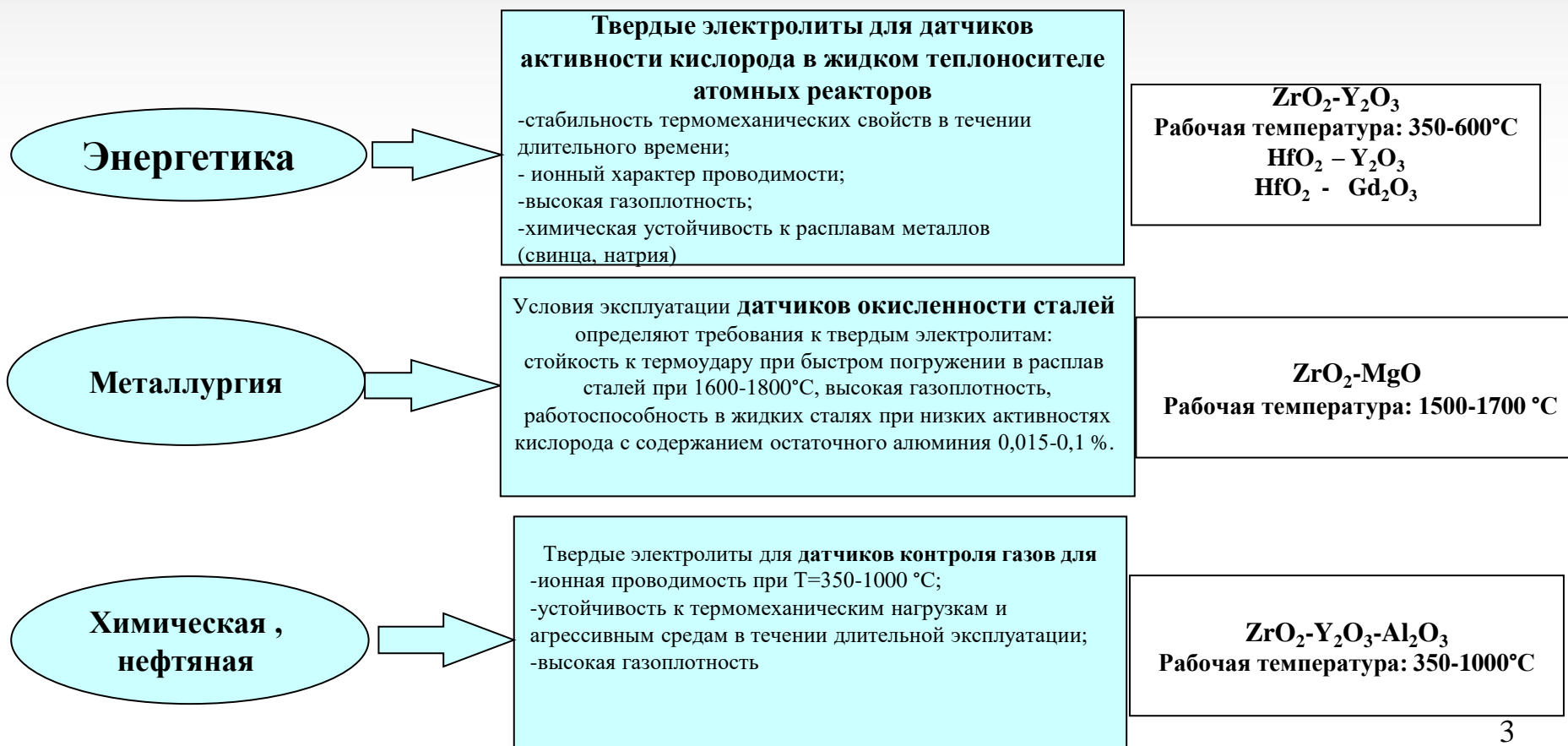
Основные мировые производители: Bosch (Германия), Honeywell (Германия), Delphi(Япония), Siemens (Германия)



Области применения твердых электролитов из ультрадисперсных порошков на основе диоксида циркония

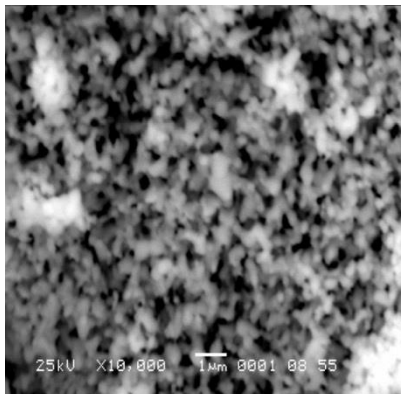
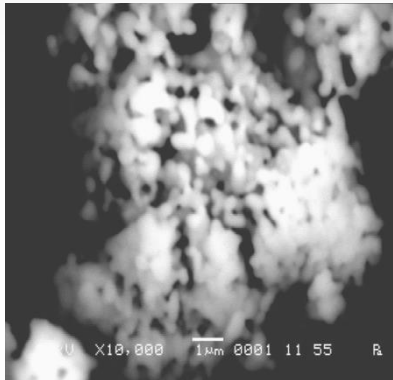
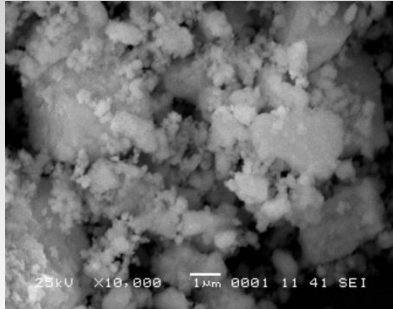
Различные условия эксплуатации датчиков кислорода выдвигают к материалам твердых электролитов разные требования и поэтому для их получения требуются исходные порошки, различающиеся по химическому составу и другим физическим свойствам.

Получение нижеперечисленных свойств керамических материалов возможно только с использованием в качестве исходного сырья ультрадисперсных порошков со стабильным химическим и фазовым составом, с высокой активностью к спеканию, с возможностью применения обычных методов формования.





Технология получения исходных порошков



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



Гелирование



**Отмывка гелей, отделение жидкой
фазы от твёрдой,
сушка гидроксидов**



Дезагрегирование



**Синтез твёрдых растворов
(1000 -1100°C)**

**ZrO₂ – MgO,
ZrO₂ – Y₂O₃,
ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃**



Дезагрегирование порошка-Помол



Способ химического осаждения

Основные преимущества способа:

низкая себестоимость;

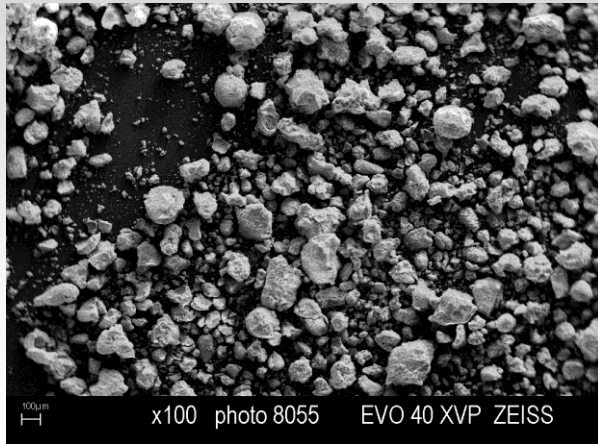
возможность получения порошков заданного состава в промышленных масштабах

Недостатки способа:

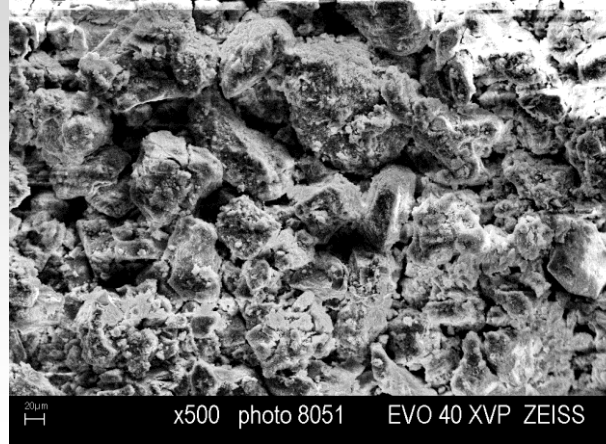
высокая степень агрегации и агломерации продуктов осаждения и прокаливания осадков.

агломерирование происходит на всех этапах технологического процесса

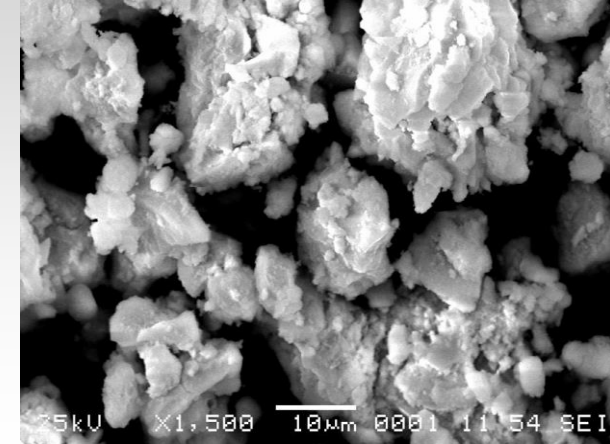
Морфологическое строение частиц гидроксидов порошков после операции соосаждения



Система ZrO_2 - MgO

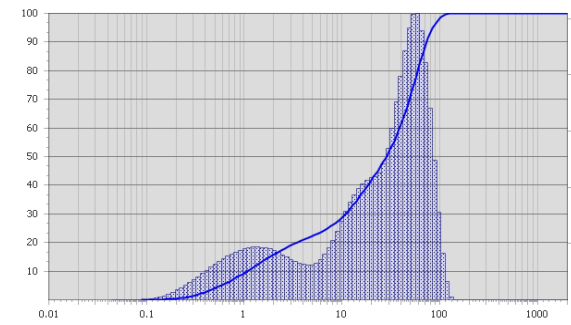
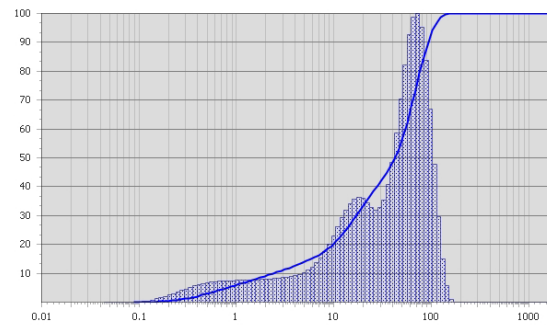
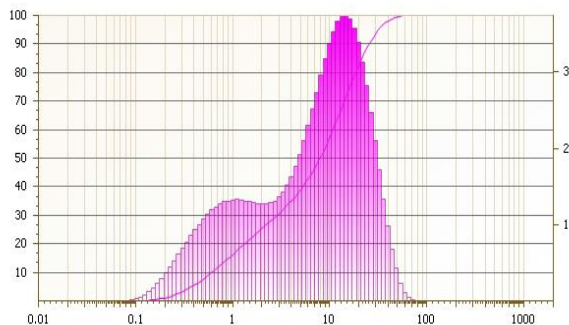


Система ZrO_2 - Y_2O_3



Система ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3

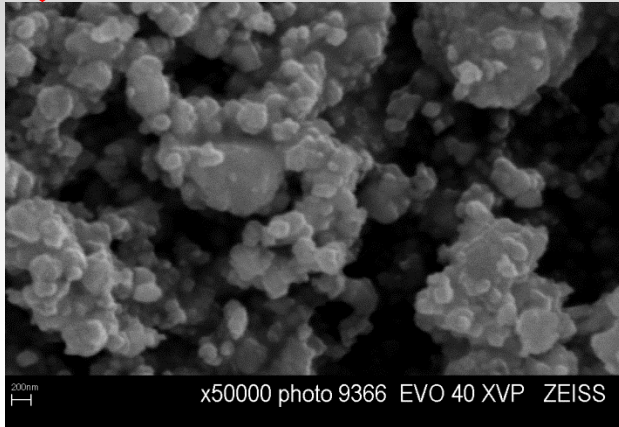
Суммарное распределение, %



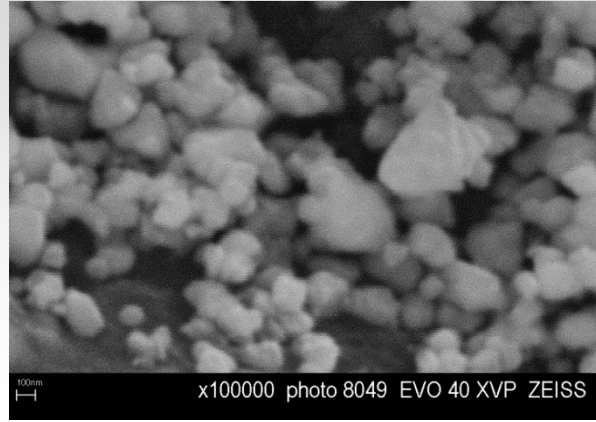
Фракционный состав, %

Размер агломератов частиц,
8-15 мкм

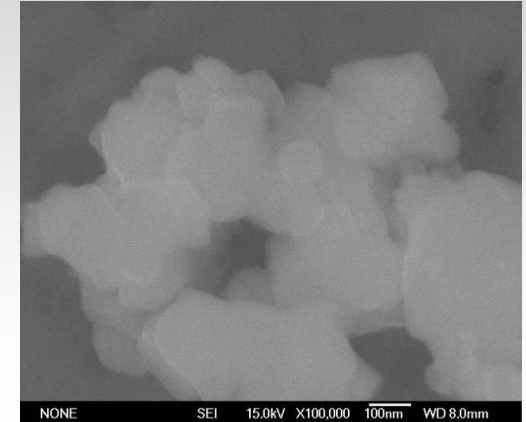
Морфологическое строение агломератов и частиц порошков, полученных с гомогенизацией и механо активацией



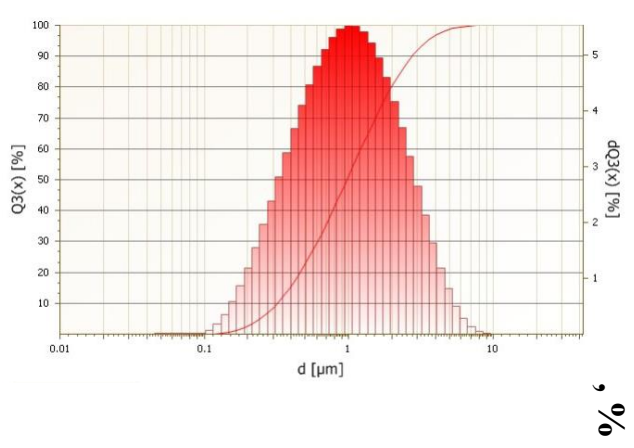
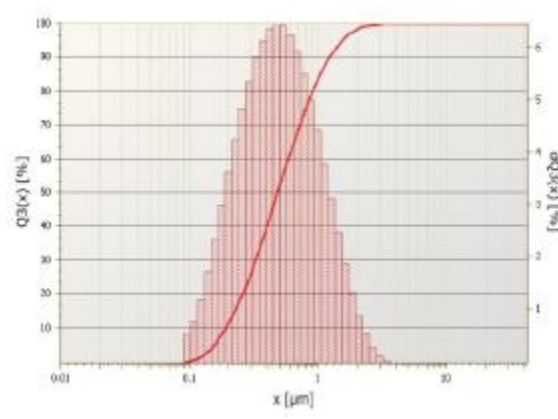
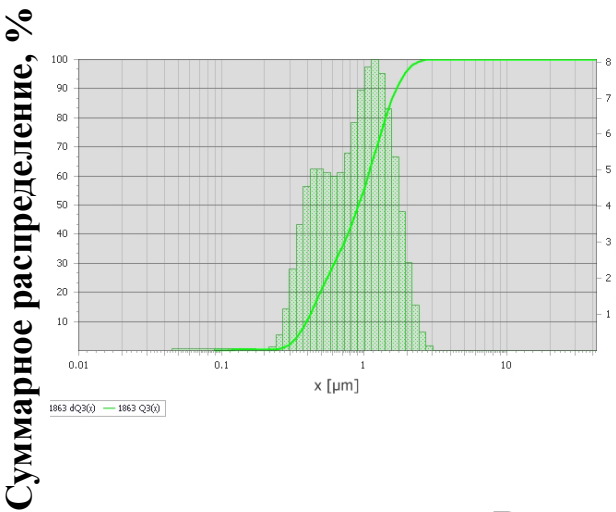
Система ZrO_2 -MgO



Система ZrO_2 -Y₂O₃



Система ZrO_2 -Y₂O₃-Al₂O₃



Размер агломератов частиц, мкм



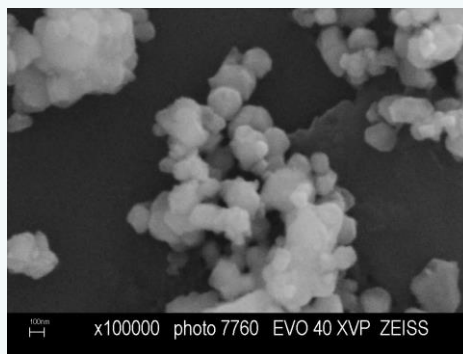
Свойства ультрадисперсных порошков ZrO_2 для твердых электролитов

Состав порошка	Свойства				
	Пикнометрическая плотность, $г/см^3$		Удельная поверхность, $м^2/г$	Размер агломератов, $мкм$	Размер кристаллитов, $нм$
	задано	достигнуто	достигнуто	достигнуто	достигнуто
ZrO_2 + 6% мольн. MgO	5,79-5,85	5,85	4-6	≤ 2	40
ZrO_2 + 4% мольн. Y_2O_3	$\geq 6,01$	6,02	5-7	≤ 2	25
ZrO_2 + 4% мольн. Y_2O_3 + 1% мольн. Al_2O_3	$\geq 6,02$	6,02	5-7	≤ 3	25

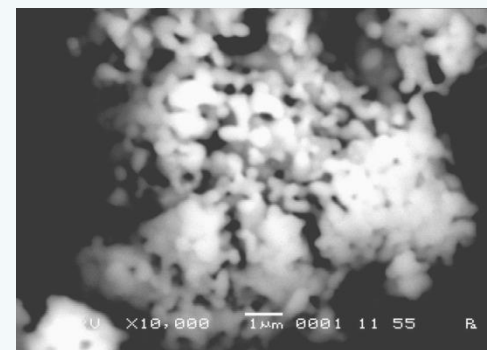
ZrO_2 + 6% мольн. MgO



ZrO_2 + 4% мольн. Y_2O_3



ZrO_2 + 4% мольн. Y_2O_3 – 1% мольн. Al_2O_3





Полный цикл импортозамещения материалов и изделий из них

1

АНАЛИЗ СВОЙСТВ И
ХАРАКТЕРИСТИК АНАЛОГОВ И
ПОДБОР МАТЕРИАЛОВ



Керамические тигли для
термического анализа

2

ЗДСКАНИРОВАНИЕ ПРОТОТИПОВ
И РАЗРАБОТКА
КОНСТРУКТОРСКОЙ
ДОКУМЕНТАЦИИ



Чувствительные элементы
для датчиков окисленности
сталей

3

ПРОИЗВОДСТВО И ИСПЫТАНИЕ
ОПЫТНЫХ ОБРАЗЦОВ



Огнеупорные сектора для футеровки высокотемпературных
установок при $T=2000^{\circ}\text{C}$

4

ЗАПУСК СЕРИЙНОГО
ПРОИЗВОДСТВА



РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ДЛЯ ДАТЧИКОВ КОНТРОЛЯ ОКИСЛЕННОСТИ ЖИДКОЙ СТАЛИ

Получение порошка методом химического осаждения
 $ZrO_2 + 2,0 \text{ мас. \% MgO}$

Смешение порошка с ВТС
(10 мас%)

Формование заготовок из термопластичного шликера под давлением.

$T_{\text{шликера}} = 80^\circ\text{C}$.
Давление 4-5 атм
выдержка – 4 сек.

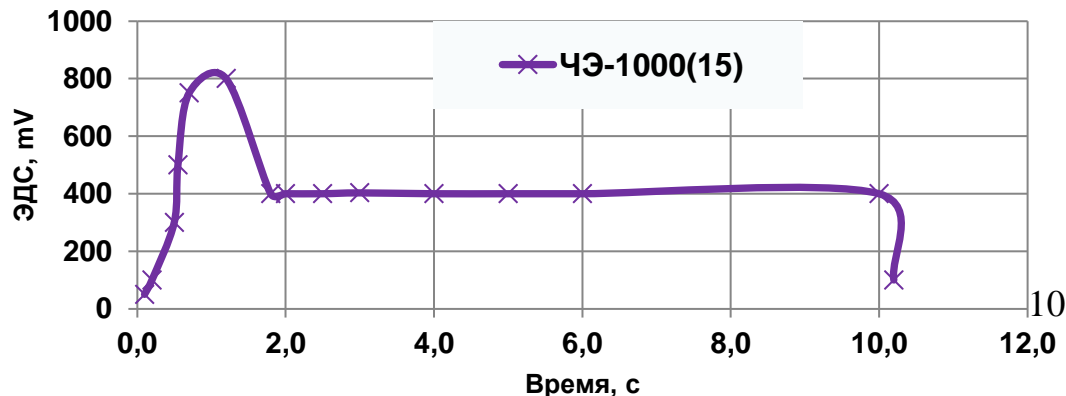
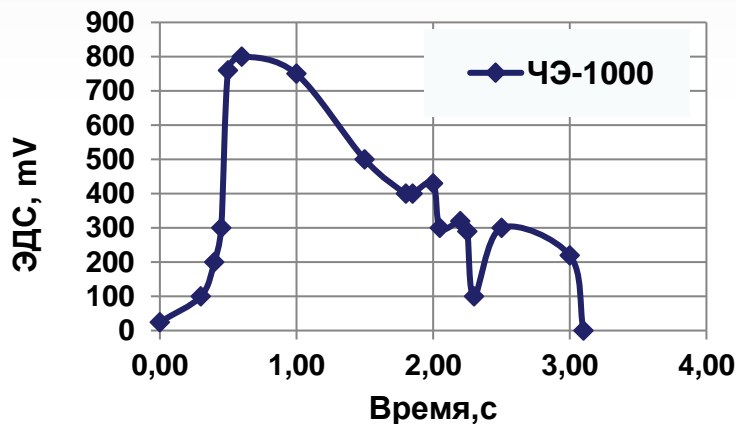
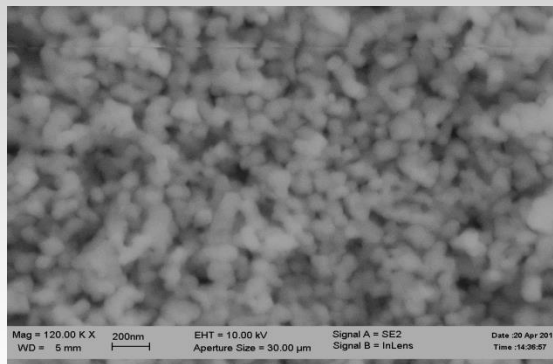
Предварительный обжиг заготовок при $T = 1000^\circ\text{C}$.

Время процесса – 40 час.

Окончательный обжиг
 $T = 1700^\circ\text{C}$

T дестабилизации – 1000°C

Контроль качества заготовок ЧЭ

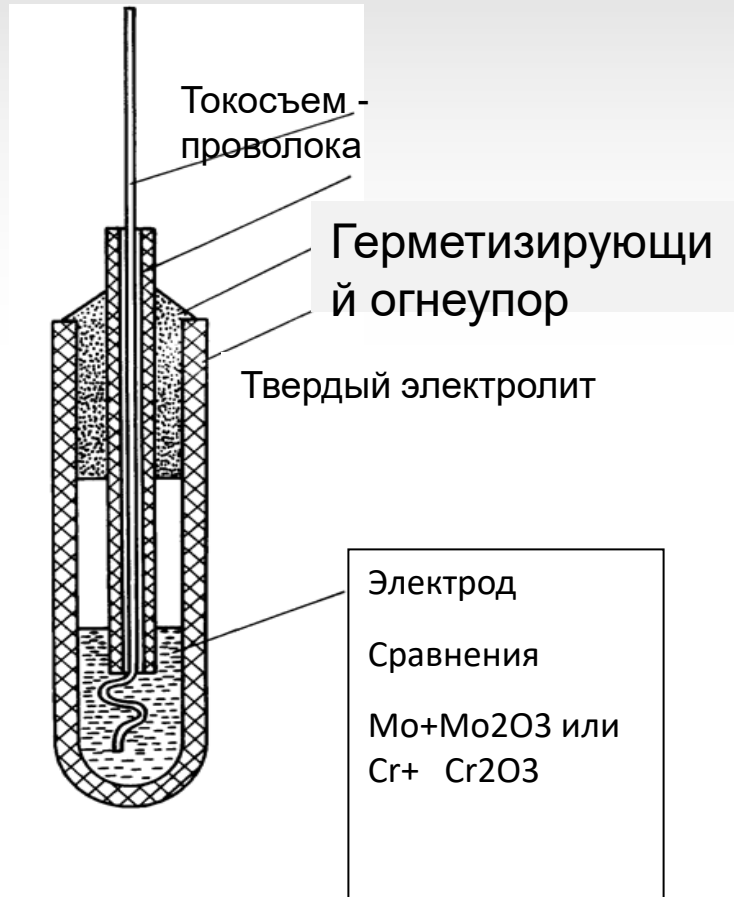




ДАТЧИК ОКИСЛЕННОСТИ СТАЛЕЙ

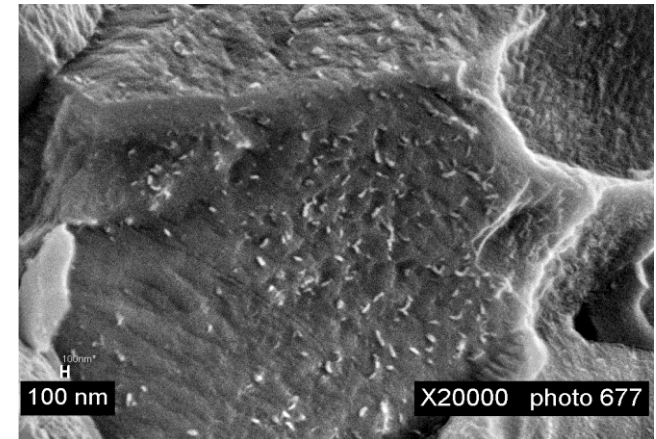
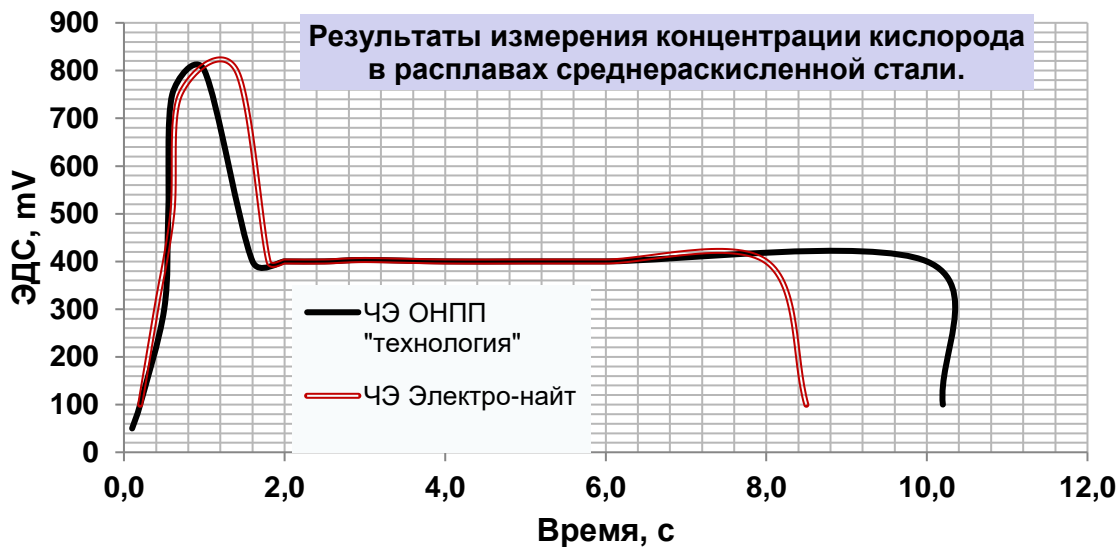
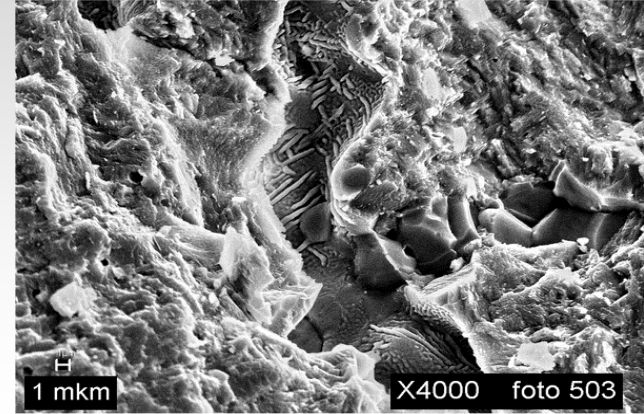
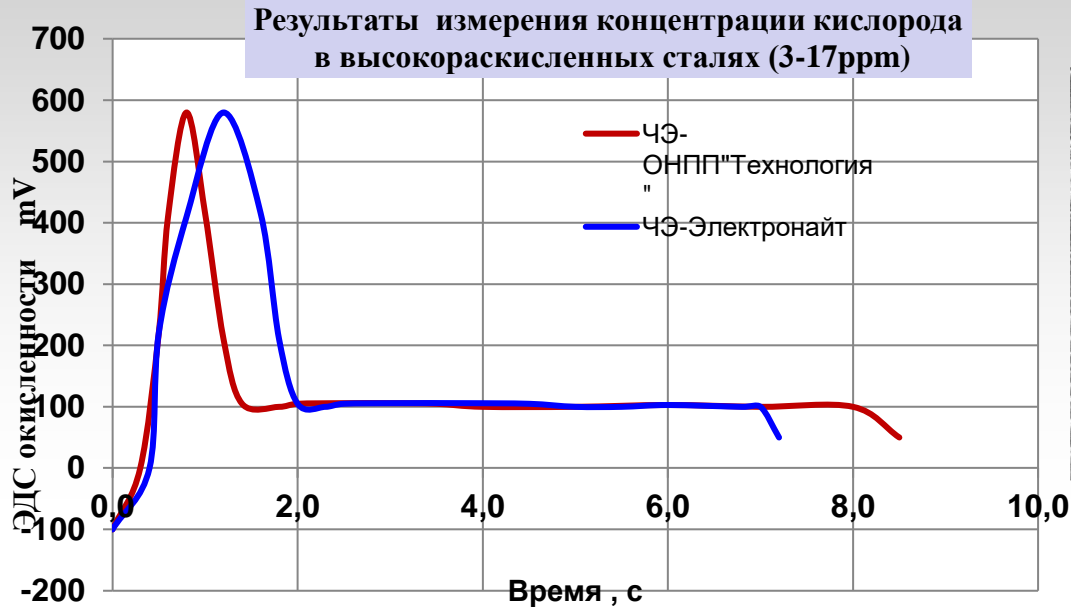


Внешний вид датчика окисленности стали





Результаты испытаний ЧЭ в составе датчиков окисленности сталей



Структура керамического материала ZrO_2-MgO , полученного из порошков¹²



ИСПЫТАНИЯ ЧЭ В СОСТАВЕ ДАТЧИКОВ ОКИСЛЕННОСТИ СТАЛЕЙ





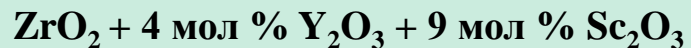
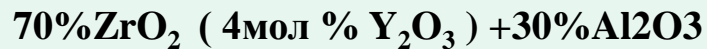
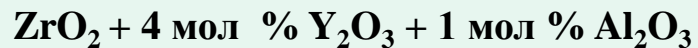
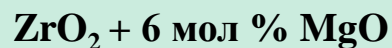
Наименование параметра	Значения		
	Требуемые	Результаты испытаний	Мировой уровень
ЧЭ для датчиков окисленности, работающих в жидкой стали			
Сохранение целостности при резком погружении в расплав стали при температуре 1600-1800°C	+	+	+
Выход на стабильные показания ЭДС после погружения в жидкую сталь	Не более 2 секунд	Не более 2 секунд	Не более 2 секунд
Время стабильных показаний (площадка стабильных показаний)	3-4 секунды	3-4 секунды	3-4 секунды
Разброс в пределах площадки стабильных показаний	Не более 10 мВ	Не более 10 мВ	Не более 10 мВ
ЧЭ для датчиков активности кислорода в жидком теплоносителе атомных реакторов			
Температура начала проводимости	350-360 °C	350-360 °C	
Высокая плотность материала твердого электролита	Не менее 98,5% от теоретической	Не менее 98,5% от теоретической	
Удельная электропроводность при Тэкспл	Более 0,1 См/см	Более 0,1 См/см	



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

Наименование показателя	Значение
Пикнометрическая плотность, г/см ³	Не менее 6,0
Удельная поверхность, м ² /г	5-7
Размер кристаллитов основной фазы, нм	до 40
Размер агломератов, мкм	до 2

Порошки, полученные методом химического осаждения различного состава:



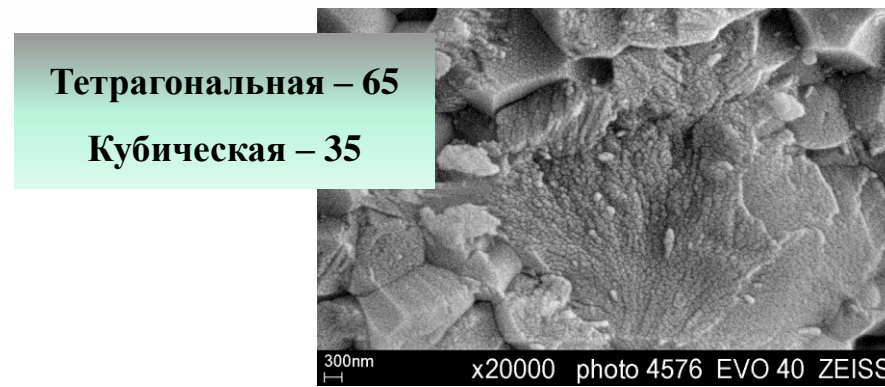
ИССЛЕДОВАНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ



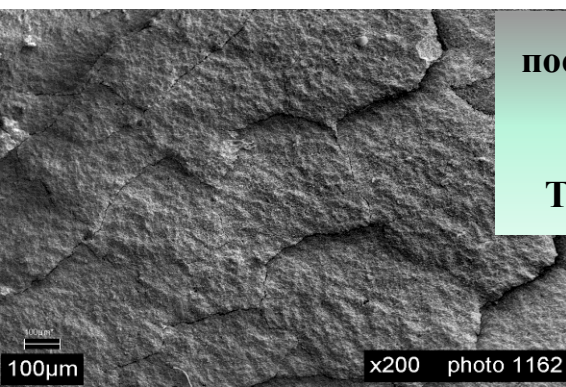
Обозначение материала	Химический состав, мол. %		
	ZrO ₂	Y ₂ O ₃	Al ₂ O ₃
ОТМ363	96	4	-
ОТМ364	95	4	1



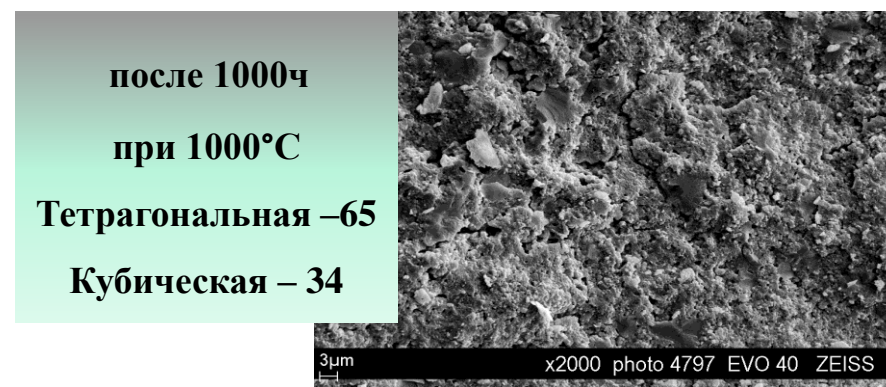
Моноклинная – 8
Тетрагональная – 92



Тетрагональная – 65
Кубическая – 35



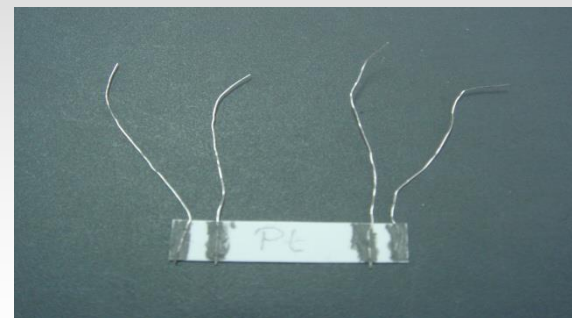
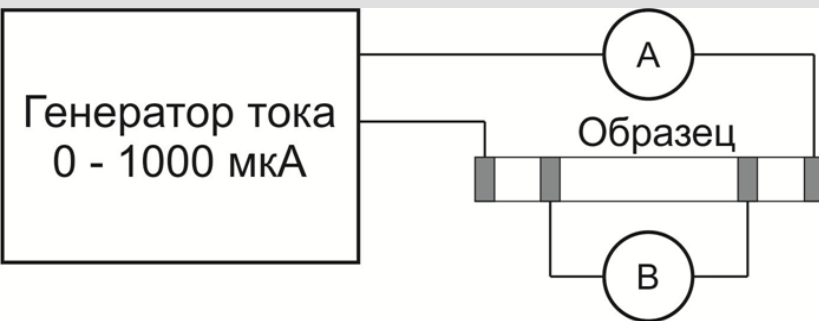
после 1000ч при 1000°C
Моноклинная – 23
Тетрагональная – 77



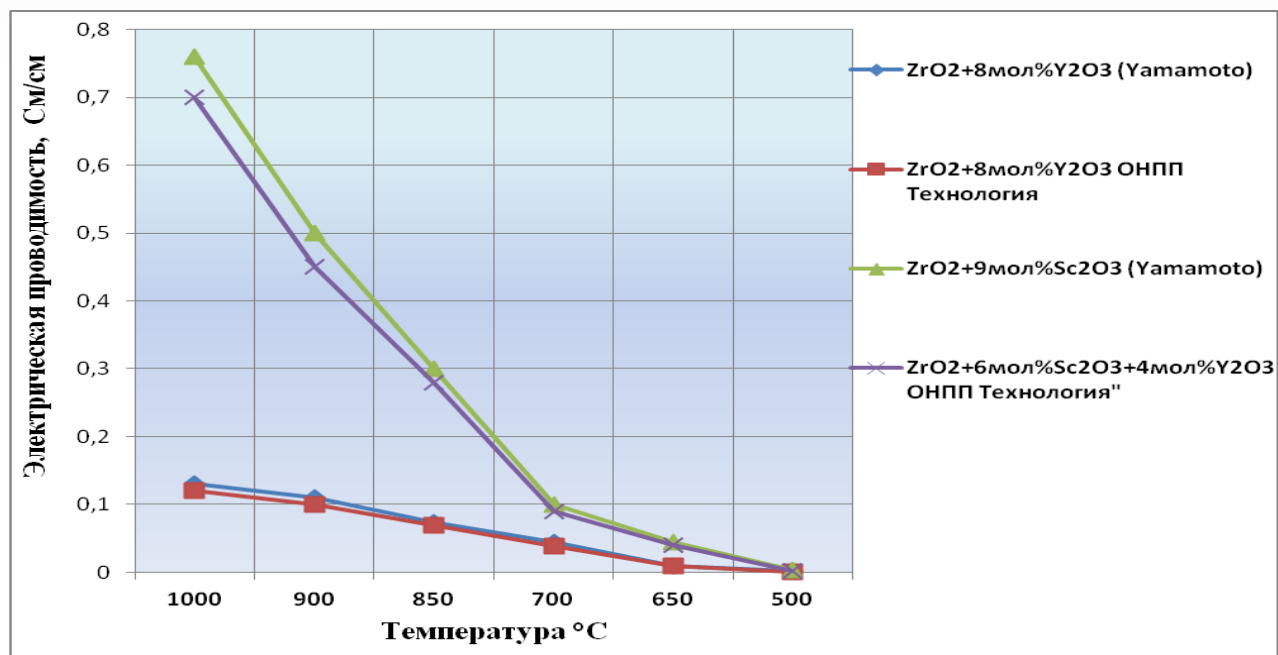
после 1000ч при 1000°C
Тетрагональная – 65
Кубическая – 34



ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОВОДИМОСТИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ.



$\sigma = 1/\rho$. (См/см),
удельное
сопротивление ρ
(Ом·см),





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



пробирочной конструкции



Чувствительные
элементы на основе
твердых электролитов



планарного типа



Пробирки длиной 160-200мм
диам. 8мм

Химический состав

$ZrO_2 + 6 \text{ мол } \% MgO$

$ZrO_2 + 3 \text{ мол } \% Y_2O_3$

$ZrO_2 (4 \text{ мол } \% Y_2O_3)$

$ZrO_2 (4 \text{ мол } \% Y_2O_3 + 1 \text{ мол } \% Al_2O_3)$

$ZrO_2 (8 - 10 \text{ мол } \% Y_2O_3)$

$ZrO_2 (1 \text{ мол } \% Y_2O_3 + 9 \text{ мол } \% Sc_2O_3)$

$ZrO_2 (4 \text{ мол } \% Y_2O_3 + 6 \text{ мол } \% Sc_2O_3)$

$HfO_2 (4 - 10 \text{ мол } \% Y_2O_3)$

$HfO_2 (4 - 10 \text{ мол } \% Gd_2O_3)$



СПАСИБО ЗА
ВНИМАНИЕ

CERAM  **TEC**

изделия из технической керамики

