



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

Ростех



Высокотемпературные керамические материалы на основе диоксида циркония

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

$\text{ZrO}_2 (\text{CaO}, \text{MgO}, \text{Y}_2\text{O}_3, \text{SiO}_2, \text{Fe}_2\text{O}_3)$

Тпл 2870°C

Низкая теплопроводность;

Стекло-, шлако- и металло- устойчивость в вакууме, в окислительной и восстановительной атмосферах.

состав

структура

свойства

материал

**технический
объект**



Технические требования к футеровке печи для плавки кварцевого стекла и условия эксплуатации

Атмосфера - водород + газообразный SiO;

Температура - 2000°C

Время плавки - более 2000 часов

Технические требования к материалу футеровки

- Низкая теплопроводность
- Химическая инертность к расплавам кварцевого стекла
- Термостойкость при длительном применении до 2000°C
- Прочность при сжатии



Установка
непрерывного
действия К-2000

ОГНЕУПОРЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ФУТЕРОВКИ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ПЕЧЕЙ.

Перепад температур на двух сторонах кирпича из диоксида циркония (плотность 4,45 г/см³, пористость 18%)



Толщина кирпича	Температура, °С горячей поверхности огнеупорного кирпича	Температура, °С холодной поверхности огнеупорного кирпича	Температура, °С холодной стороны засыпки
51мм			
Без засыпки	1980	704	
Слой засыпки 26 мм	1980	1149	538
Слой засыпки 51мм	1980	1370	427



Актуальность проведения НИР подтверждается
востребованностью в огнеупорах Российского производства

Физические характеристики различных композиций на основе диоксида циркония фирмы Циркоа , (США) ZrO_2

Свойства керамических огнеупорных секторов аналогов $^{\circ}C$

Композиция	1968	1651	0872	0871	0890	2290	3004
Стабилизатор	CaO	CaO	CaO	CaO	Y ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	MgO
Кажущаяся плотность (г/см ³)	3.3	4.2	4.1	3	4	4.5	4.6
Пористость (%)	35	25	30	40	29	23	16
КТР Ткомн. - 1300 $^{\circ}C$ $10^6 K^{-1}$	8.2	7.3	8	7.9	9.4	5.9	2.3
Теплопроводность (W/m $^{\circ}K$) 800 $^{\circ}C$	0.68	1.2	1.2	0.52	1	1.2	1.4

Микроструктура высокотемпературного материала фирмы Циркоа

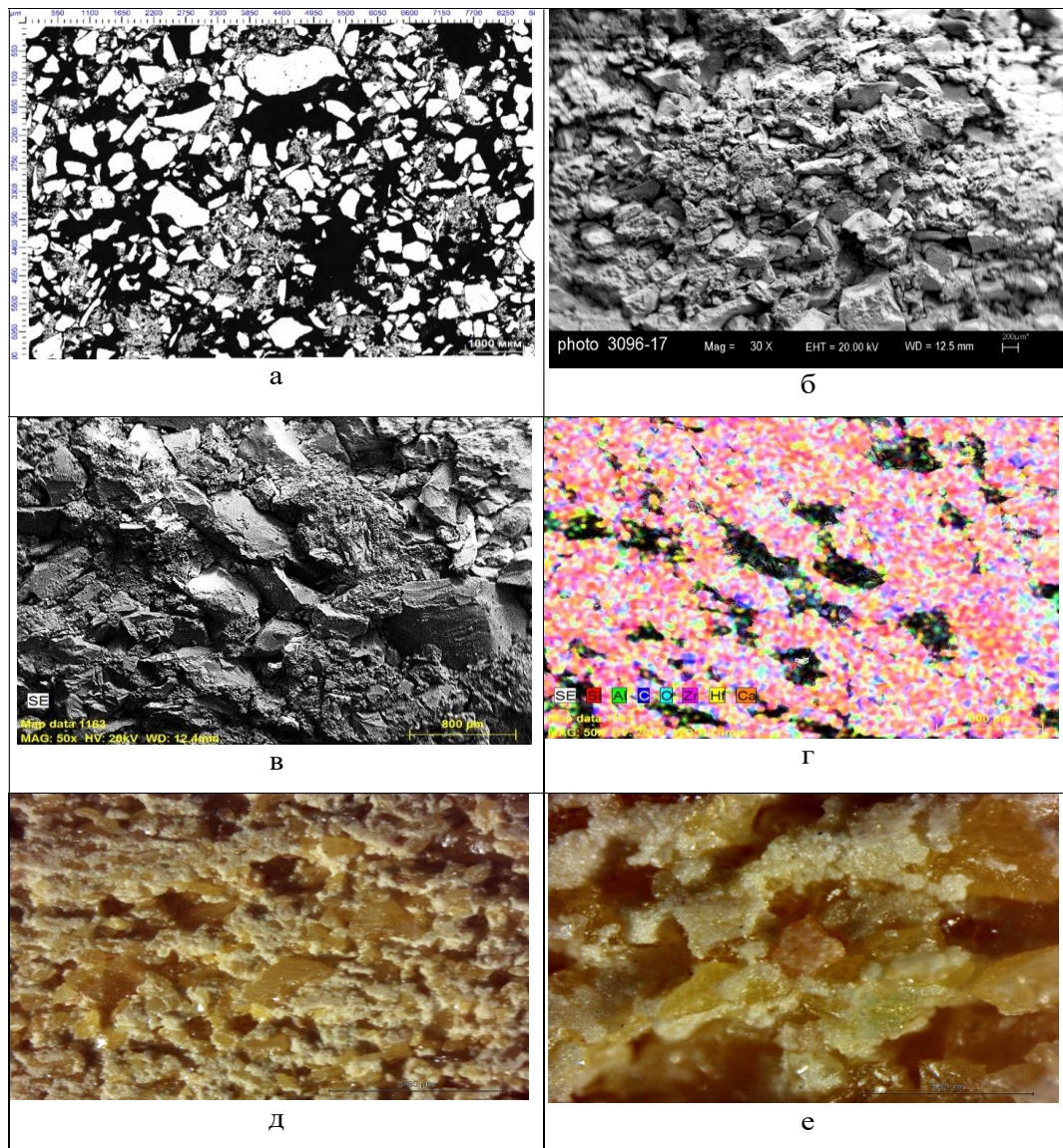


Рис.2.4. Фотография микроструктуры огнеупорного сектора состава 1651: панорамное



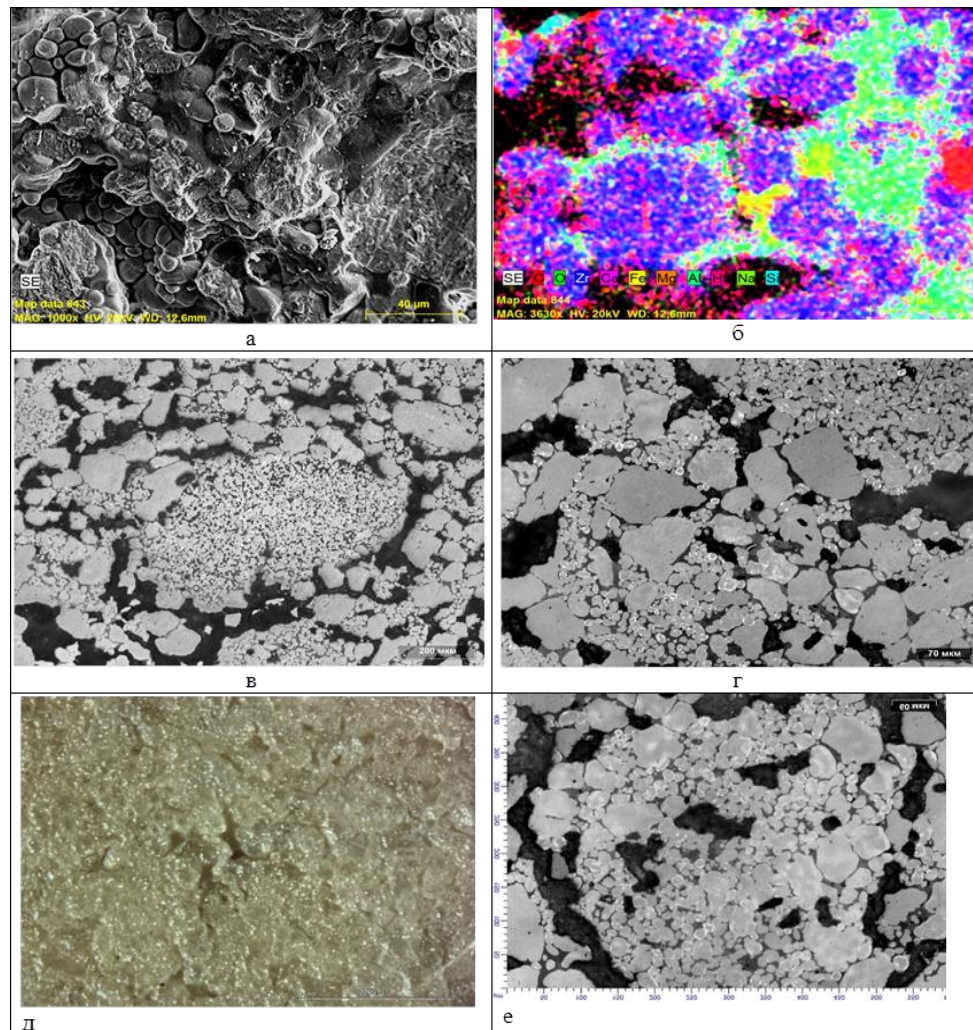
Свойства керамических огнеупорных секторов аналогов Сектора из ZrO_2 (Украина)

Композиция	ццг	цк	цк-1
Стабилизатор	ZrO_2 89-93 Fe_2O_3 0,6 Al_2O_3 4,0 SiO_2 4,0 -	ZrO_2 91- 96 Fe_2O_3 0,6 - - CaO 3,5 -5,0	ZrO_2 93 - 96 Fe_2O_3 0,6 - - CaO 3,5 -5,5
Пористость (%)	20	21	25



Цирконий содержащие огнеупоры АО «БКО»

Основные показатели:	Норма для марки		
	ЦИС	ЦЦП	ЦА-90
Массовая доля, $(\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 \text{ \% не менее})$	72,0	88,0	90,0
Y_2O_3	22-25	-	-
Al_2O_3	-	2 - 4	2 - 4
CaO	-		2,8 – 4,5
SiO_2	-	2-5	
Fe_2O_3 не более	0,6	0,6	0,6
Открытая пористость, не более	30	16	30



Д

е

Рисунок 2.2. Фотография микроструктуры огнеупорного сектора из ЦА-90 производства АО «БКО»

Исследования по разработке керамического термостойкого материала на основе **ZrO₂**

Результаты испытаний огнеупорных секторов в реальных условиях эксплуатации



Состав	ZrO₂ - Y₂O₃	ZrO₂ -CaO	ZrO₂– MgO – SiO₂-Fe₂O₃	ZrO₂–MgO - CaO
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,6-4,75	4,6-4,75	4,7-4,9	4,6-4,75
Открытая пористость, %	15-17	20-25	13-15	16-17
Кристаллическая фаза , основная	Кубическая	Кубическая	Кубическая Моноклинная	Кубическая Тетрагональная Моноклинная
Результаты испытаний в установке при 2000°C	После 2000ч Растрескались, взаимодействие с парами SiO	-Трещины После 2-3-х теплосмен 1300-воздух	-Трещины После 4-х теплосмен 1300-воздух	8-7 теплосмен 1300-воздух После 2000 ч Успешно выдержали плавку без трещин





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

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

Порошки, полученные методом химического осаждения различного состава:

$\text{ZrO}_2 + 6 \text{ мол } \% \text{ MgO}$

$\text{ZrO}_2 + 3 \text{ мол } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$

$\text{ZrO}_2 + 4 \text{ мол } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$

$\text{ZrO}_2 + 4 \text{ мол } \% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 1 \text{ мол } \% \text{ Al}_2\text{O}_3$

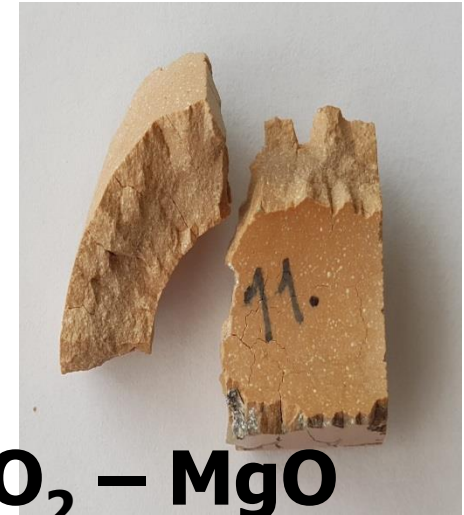
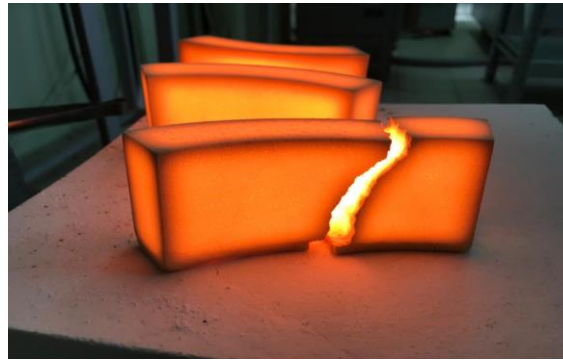
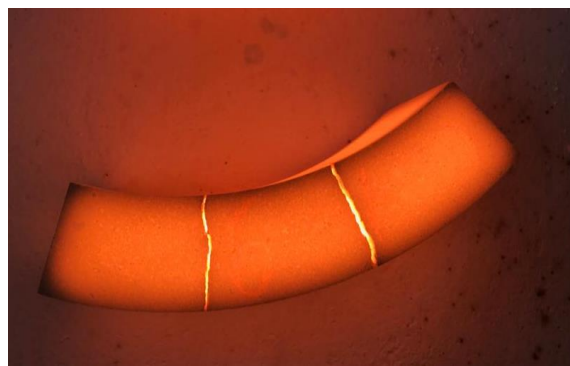
$\text{ZrO}_2 + 8 - 10 \text{ мол } \% \text{ Y}_2\text{O}_3$

$70\% \text{ ZrO}_2 (4 \text{ мол } \% \text{ Y}_2\text{O}_3) + 30\% \text{ Al}_2\text{O}_3$

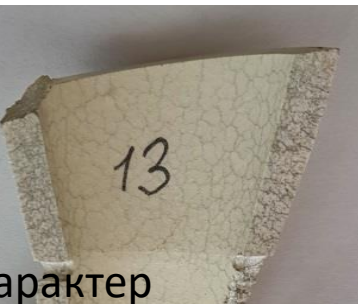
$\text{ZrO}_2 + 1 \text{ мол } \% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 10 \text{ мол } \% \text{ Sc}_2\text{O}_3$



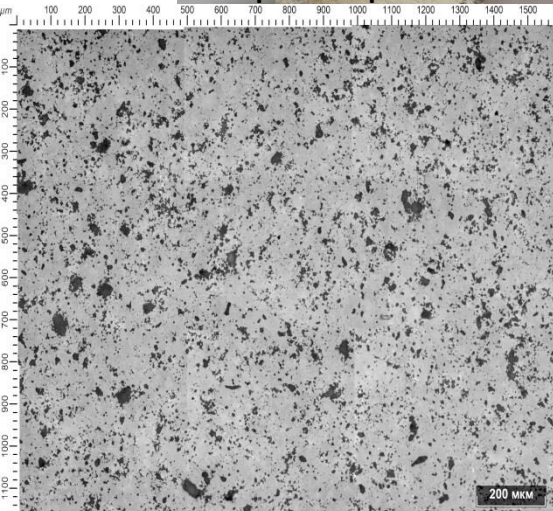
Виды разрушения при термоиспытании



$\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$

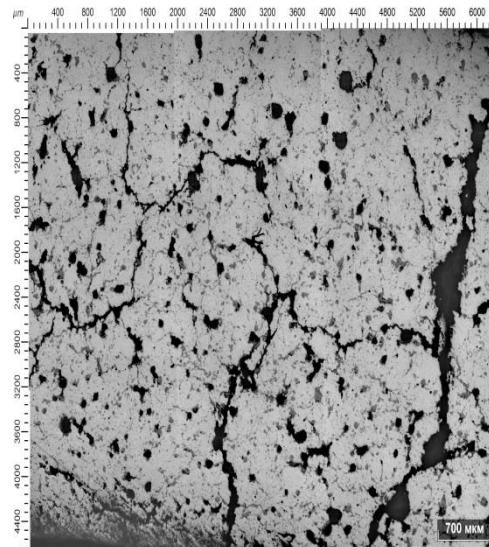


Сетчатый характер



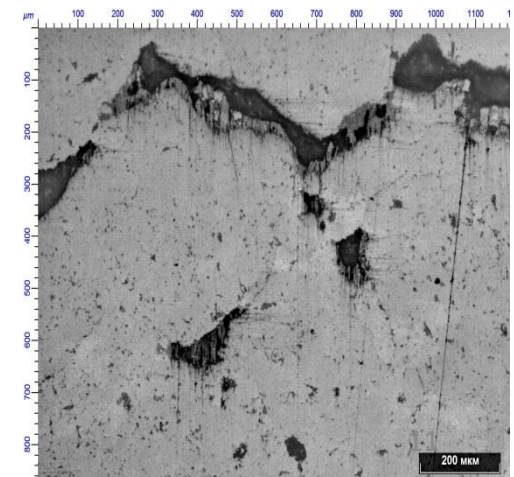
$\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$

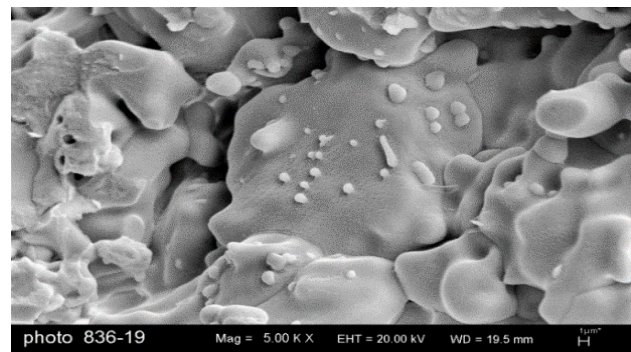
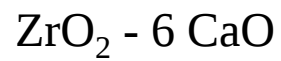
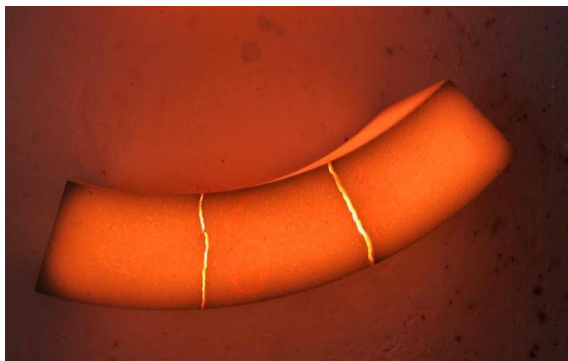
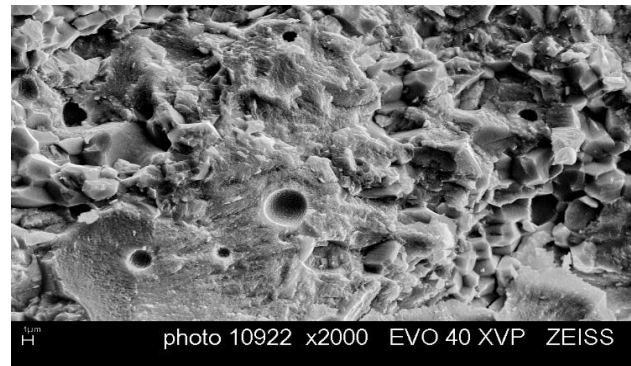
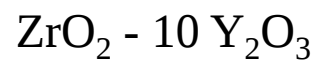
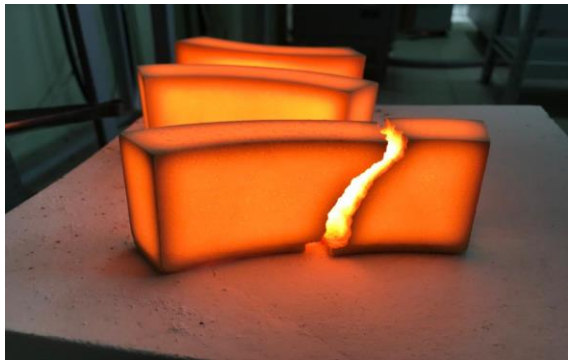
Крупные
радиальные
трещины



$\text{ZrO}_2 - \text{MgO}$

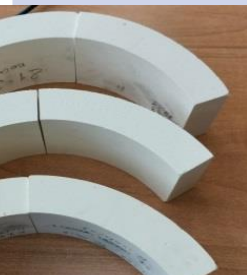
Крупные радиальные трещины







Технологическая схема изготовления термостойких изделий

		Приготовление пресс порошка		
Порошок ЧСДЦ (СаО) d 8-15мкм	d 8-	Порошок ЧСДЦ (MgO) d 2-5мкм	ВТС (раствор ПВС)	
	Изостатическое прессование 206МПа			
	↓			
	спекание 1700° (2)-1400°С (4-6ч)			
Измерение физико-химических свойств изделий, испытание на термостойкость 1300°С – вода				
↓				
				



Свойства термостойкого материала для огнеупорных секторов производства АО «ОНПП»

Состав	ЧСДЦ (СаО) и ЧСДЦ (MgO) 40/60	ЧСДЦ (СаО) и ЧСДЦ (MgO) 35/65
Кажущаяся плотность, г/см ³	4,6-4,75	
Открытая пористость, %	16-17	
Коэффициент термического расширения при 20 -1500°С, 10 ⁶ К ⁻¹	9,7 -11,2	
Теплопроводность при Т, Вт/(мК) 20°С 500°С 800°С 1300°С	1, 74±0,3 1, 33±0,3 1,22±0,3 1,16±0,3	
Предел прочности при осевом сжатии, Мпа	640±60	



РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



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



Полный цикл импортозамещения материалов и изделий из них. Готовы проекты по выпуску изделий на основе термостойкого материала на основе $\text{ZrO}_2\text{--MgO - CaO}$

1

**АНАЛИЗ СВОЙСТВ И
ХАРАКТЕРИСТИК
АНАЛОГОВ И ПОДБОР
МАТЕРИАЛОВ**

2

**3DСКАНИРОВАНИЕ
ПРОТОТИПОВ И
РАЗРАБОТКА
КОНСТРУКТОРСКОЙ
ДОКУМЕНТАЦИИ**

3

**ПРОИЗВОДСТВО И
ИСПЫТАНИЕ ОПЫТНЫХ
ОБРАЗЦОВ**

4

**ЗАПУСК СЕРИЙНОГО
ПРОИЗВОДСТВА**



Сопла, втулки, тигельные комплекты для установок получения металлических порошков, изготовленных из расплавов сплавов и металлов, производимых технологий



Керамические тигли для плавки спецсплавов



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

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАУЧНЫЙ ЦЕНТР РФ АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина»



info@technologiya.ru

**249031, Российская Федерация
Калужская область,
г. Обнинск , Киевское ш., 15**