

А.О. Жигачев  
Ю.И. Головин  
А.В. Умрихин  
В.В. Коренков  
А.И. Тюрин  
В.В. Родаев  
Т.А. Дьячек

# материалов и технологий

Керамические  
материалы на  
основе диоксида  
циркония

Под общей редакцией  
Ю.И. Головина



ТЕХНОСФЕРА



# М и Р материалов и технологий

Керамические  
материалы на основе  
диоксида циркония

А.О. Жигачев, к.ф.-м.н.  
Ю.И. Головин, д.ф.-м.н., профессор  
А.В. Умрихин, к.ф.-м.н.  
В.В. Коренков, к.ф.-м.н., доцент  
А.И. Тюрин, к.ф.-м.н., доцент  
В.В. Родаев, к.ф.-м.н.  
Т.А. Дьячек

Под общей редакцией  
заслуженного деятеля науки РФ,  
профессора Ю.И. Головина

ТЕХНОСФЕРА  
Москва  
2018

**УДК 666.3**

**ББК 30.3**

**К-36**

## **К-36 Керамические материалы на основе диоксида циркония**

/ Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В.,

Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А.

Под общей редакцией Ю.И. Головина.

**Москва: ТЕХНОСФЕРА, 2018. – 358 с. ISBN 978-5-94836-529-9**

Использование бадделеита особенно важно в рамках программы импортозамещения и повышения конкурентоспособности отечественной промышленности.

В книге обобщены данные по возможному химическому составу, кристаллической и микроструктуре, а также свойствам керамических материалов на основе диоксида циркония. Рассмотрены наиболее развитые технологии получения этих керамик и композитов на их основе. Особое внимание удалено состоянию и перспективам практического применения циркониевых керамик в Российской Федерации. Монография состоит из четырех частей, каждая из которых освещает определенную область вопросов, связанных с керамическими материалами. Проведено детальное сравнение достоинств и недостатков керамики на основе диоксида циркония с существующими аналогами. Авторами приведен ряд оригинальных результатов по синтезу и исследованию физико-механических свойствnanoструктурных инженерных циркониевых керамик на основе отечественного сырья – природного минерала бадделеита, который в 6–7 раз дешевле традиционного циркониевого сырья (синтетического диоксида циркония), закупаемого сейчас за рубежом.

Книга написана коллективом авторов, имеющих опыт в области создания, исследования и реализации материалов и изделий на основе как химически чистого диоксида циркония, так и природного бадделеита с примесями. Рабочая группа включает в себя специалистов-материаловедов и технологов, представляющих две компании – НИИ «Нанотехнологии и наноматериалы» Тамбовского государственного университета имени Г.Р. Державина и совместное российско-американское предприятие ООО «Циркоа-РУС» – подразделение компании Zircoa Inc., которая вот уже в течение 65 лет разрабатывает и изготавливает изделия на основе диоксида циркония и на данный момент является лидером в производстве широкого спектра продуктов для различных отраслей индустрии. Миссия ООО «Циркоа-РУС» состоит в поставке циркониевой керамики высокого класса, которая позволит российской промышленности расширить границы существующих технологий.

Книга будет интересна широкому кругу читателей: от студентов естественно-научных специальностей до инженеров, технологов и медицинских работников, связанных с практическим применением циркониевой керамики.

Разработка методов синтеза, получение и подготовка оригинальных керамических образцов на основе бадделеита выполнены при поддержке гранта Российской научного фонда (проект № 16-19-10405). Отработка методик исследования и определение физико-механических характеристик осуществлены при поддержке гранта Министерства образования и науки Российской Федерации (проект № 16.2100.2017/ПЧ).

**УДК 666.3**

**ББК 30.3**

© 2018, Жигачев А.О., Головин Ю.И., Умрихин А.В., Коренков В.В.,  
Тюрин А.И., Родаев В.В., Дьячек Т.А.

© 2018, АО «РИЦ «ТЕХНОСФЕРА», оригинал-макет, оформление

**ISBN 978-5-94836-529-9**

# Оглавление

Предисловие .....	7
-------------------	---

## ЧАСТЬ I

### ДИОКСИД ЦИРКОНИЯ КАК ОСНОВА СОВРЕМЕННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

<b>ГЛАВА 1. КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ .....</b>	12
1.1. Краткая история развития технологии керамики .....	12
1.2. Современные керамические материалы .....	16
1.3. Классификация керамических материалов .....	18
1.4. Особенности керамических материалов на основе диоксида циркония .....	25
<i>Список литературы к главе 1 .....</i>	32
<b>ГЛАВА 2. СОСТАВ И ТИПЫ МИКРОСТРУКТУР КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ ZrO<sub>2</sub> .....</b>	36
2.1. Полностью стабилизированная структура .....	36
2.2. Частично стабилизированная структура .....	41
2.3. Поликристаллический тетрагональный диоксид циркония .....	44
2.4. Волокнистые керамические материалы .....	48
<i>Список литературы к главе 2 .....</i>	49
<b>ГЛАВА 3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ ZrO<sub>2</sub> КЕРАМИК .....</b>	54
3.1. Огнеупоры .....	56
3.1.1. Кирпичи, пластины, трубы из зернистой (пористой) керамики, элементы свода печи, блоки горелок .....	57
3.1.2. Тигли .....	59
3.1.3. Стаканы-дозаторы и плиты шиберных затворов для непрерывной разливки стали .....	61
3.2. Инженерная керамика .....	63
3.2.1. Вкладыши (втулки) для буровых насосов .....	64
3.2.2. Элементы запорной арматуры .....	66
3.2.3. Мелющие тела .....	66
3.2.4. Экструзионные матрицы .....	68
3.2.5. Медицинская керамика (биокерамика) .....	68



## Содержание

3.3. Функциональная керамика .....	70
3.3.1. Кислородные датчики .....	70
3.3.2. Твердооксидные топливные элементы .....	72
3.4. Основные рынки .....	74
Список литературы к главе 3 .....	75

## ЧАСТЬ II

### МЕТОДЫ И ТЕХНОЛОГИИ СИНТЕЗА ЦИРКОНИЕВОЙ КЕРАМИКИ

<b>ГЛАВА 4. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПОРОШКОВ .....</b>	<b>79</b>
4.1. Химические способы .....	79
4.1.1. Гидротермальный синтез .....	80
4.1.2. Метод соосаждения гидроксидов .....	85
4.1.3. Золь-гель метод .....	85
4.1.4. Газофазный синтез .....	89
4.1.5. Микроэмulsionный синтез .....	92
4.2. Механохимический способ .....	94
4.3. Термохимический способ получения ZrO <sub>2</sub> .....	100
Заключение .....	105
Список литературы к главе 4 .....	106
<b>ГЛАВА 5. ФОРМОВАНИЕ ИЗДЕЛИЙ .....</b>	<b>109</b>
5.1. Сухое прессование .....	110
5.2. Прессование с использованием ультразвука .....	112
5.3. Горячее прессование .....	113
5.4. Изостатическое прессование .....	116
5.5. Формование экструзией .....	121
5.6. Литье под давлением .....	122
5.7. Шликерное литье .....	123
5.8. Быстрое прототипирование – 3D-печать .....	125
5.9. Электроформование .....	126
5.10. Получение объемной высокопористой керамики .....	139
Список литературы к главе 5 .....	151
<b>ГЛАВА 6. СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ .....</b>	<b>155</b>
6.1. Традиционное спекание в печах .....	155
6.2. Микроволновое спекание .....	161
6.3. Гибридное спекание .....	164
6.4. Искровое плазменное спекание .....	166
Список литературы к главе 6 .....	169

### ЧАСТЬ III

### СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК

<b>ГЛАВА 7. ФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК</b>	173
7.1. Термомеханические свойства .....	173
7.1.1. Кратковременная прочность керамик при служебной температуре .....	173
7.1.2. Температура деформации под нагрузкой .....	175
7.1.3. Плавучесть циркониевых керамик при высоких температурах .....	177
7.2. Теплофизические свойства .....	179
7.2.1. Теплоемкость керамик на основе диоксида циркония .....	179
7.2.2. Теплопроводность керамических материалов .....	181
7.2.3. Температуропроводность циркониевых керамик .....	189
7.2.4. Термическое расширение керамик .....	189
7.3. Термические свойства .....	194
7.3.1. Огнеупорность .....	196
7.3.2. Термостойкость .....	197
7.3.3. Термическое старение циркониевых керамик .....	202
7.4. Новые подходы и методы термографической диагностики и контроля ..	205
7.4.1. Аппаратура и методы .....	207
7.4.2. Определение кинетических теплофизических характеристик .....	211
7.4.3. Контроль оболочек, трубопроводов, сосудов с помощью точечного нагрева .....	215
7.5. Электрические свойства .....	219
7.6. Коррозионно-химические свойства диоксида циркония .....	222
Заключение .....	224
<i>Список литературы к главе 7</i> .....	225
<b>ГЛАВА 8. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ МИКРО- И НАНОМЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ТВЕРДЫХ ТЕЛ</b>	231
8.1. Введение .....	231
8.2. Локальные методы силового тестирования .....	234
8.3. Инструментальное индентирование — метод Оливера — Фарра .....	238
8.4. Масштабный эффект в твердости .....	245
8.5. Динамическое наноиндентирование — метод CSM .....	248
8.6. Одноосное деформирование микростолбиков .....	251



## Содержание

8.7. Наноструктурная керамика .....	253
8.8. Краткая теория хрупкого разрушения. Трешинообразование в хрупких материалах .....	256
8.9. Трение и износ в керамиках .....	274
<i>Список литературы к главе 8 .....</i>	278

### ГЛАВА 9. ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЦИРКОНИЕВЫХ КЕРАМИК .....

9.1. Механические свойства традиционной TZP керамики .....	291
9.2. Основные свойства бадделейтовой Ca-TZP керамики .....	295
9.3. Роль примеси $\text{SiO}_2$ в бадделейте .....	306
<i>Список литературы к главе 9 .....</i>	307

## ЧАСТЬ IV КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2$

### ГЛАВА 10. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ С ОБЪЕМНЫМ НАПОЛНИТЕЛЕМ .....

10.1. Композиционные материалы с дисперсным наполнителем .....	313
10.2. Термические микронапряжения и упрочнение композиционных материалов .....	317
10.3. Дисперсные композиционные материалы на основе диоксида циркония .....	322
<i>Список литературы к главе 10 .....</i>	333

### ГЛАВА 11. КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ $\text{ZrO}_2$ С 2D И 1D НАПОЛНИТЕЛЯМИ .....

11.1. Композиционные материалы с пластинчатым наполнителем .....	336
11.2. Композиционные материалы с волокнистым наполнителем .....	345
11.3. Заключение .....	351
<i>Список литературы к главе 11 .....</i>	353

<b>Заключение .....</b>	<b>356</b>
-------------------------	------------