



УКРАЇНА

(19) (UA)

(11) 9420

(51) 7 C04B35/48

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І
НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

Деклараційний патент на корисну модель

видано відповідно до Закону України
"Про охорону прав на винаходи і корисні моделі"

Голова Державного департаменту
інтелектуальної власності



М. Паладій

(21) u 2005 03447

(22) 12.04.2005

(24) 15.09.2005

(46) 15.09.2005. Бюл. № 9

(72) Білоус Анатолій Григорович, Пашкова Олена Володимирівна, Кравчик Костянтин Вікторович, В"юнов Олег Іванович

(73) Інститут загальної та неорганічної хімії НАН України

(54) КЕРАМІЧНИЙ КИСНЕПРОВІДНИЙ МАТЕРІАЛ НА ОСНОВІ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ



УКРАЇНА

(19) UA

(11) 5131

(13) U

(51) 7 C01G25/02

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС

ДО ДЕКЛАРАЦІЙНОГО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАНОДИСПЕРСНОГО СТАБІЛІЗОВАНОГО ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ

1

(21) 20040705501

(22) 08.07.2004

(24) 15.02.2005

(46) 15.02.2005, Бюл. №2, 2005р.

(72) Білоус Анатолій Григорович, Пашкова Олена
Володимирівна, В'юнов Олег Іванович, Хоменко
Борис Семенович(73) Інститут загальної та неорганічної хімії НАН
України(57) Спосіб одержання нанодисперсного стабілізо-
ваного діоксиду цирконію, що включає осадження

2

гідроксидів із водних розчинів солей металів за допомогою осаджувача (NH_4OH), наступну фільтрацію, промивання осадів, сушіння й термообробку, який відрізняється тим, що осадження гідроксидів стабілізуючого металу (Y, Ce і ін.) проводять на попередньо осаджений при $\text{pH}=4,2-5,0$ і однократно промитий осад гідроксиду цирконію, фільтрацію й промивання від аніонів проводять гарячою дистильованою водою, сушіння й термообробку - при $600-850^\circ\text{C}$.

Корисна модель відноситься до порошкової металургії, зокрема, до виробництва стабілізованого (оксидами Y_2O_3 , CeO_2 й ін.) діоксиду цирконію, що використовується при виготовленні конструкційної кераміки, вогнетривів, твердих електродів із провідністю по кисню й ін.

Для одержання високоміцної кераміки необхідні порошки, що характеризуються максимальною (нано-) дисперсністю і надлишковою поверхневою енергією. Одержання нанодисперсних порошків, як правило, супроводжується агломерацією, що приводить до нерівномірної пористості пресованої заготовки і зонального відокремлення пор при спіканні, тобто, у кінцевому рахунку, до залишкової пористості та зниження міцності кераміки. Подолати ці протиріччя можна шляхом використання порошків з "м'якими" агломератами. Вони легко деформуються при пресуванні порошку, внаслідок чого великі мікагломератні пори не утворюються.

Відомий спосіб одержання ультрадисперсних порошків стабілізованого діоксиду цирконію, що полягає в тому, що суміш гідратованих солей цирконію й ітрію (церію) піддають механічному змішуванню і тривалому подрібненню в подрібнюючих апаратах (млинах, дезінтеграторах) у рідкому середовищі (воді, ацетоні, спирті) із наступним сушінням при температурі $100-150^\circ\text{C}$ і термообробкою при температурі $700-850^\circ\text{C}$ [1, 2] (Аналог). Основними недоліками цього способу є погана хімічна однорідність (поганий розподіл оксидів-

стабілізаторів, особливо при малому їх вмісті) і додаткове забруднення шкідливими домішками (намає від куль і корпусу млина). Це приводить до хімічної й фазової неоднорідності, а також до погіршення механічних і електрофізичних властивостей кераміки.

Найбільш близьким по технічній сутності й отриманих результатах до способу, що заявляється є спосіб, що включає спільне осадження гідроксидів Zr і Y, Ce, Ca і ін. з водних розчинів відповідних солей за допомогою осаджувача (NaOH чи NH_4OH), фільтрацію й промивання осадів від аніонів, диспергацію в органічному розчиннику, сушку й термообробку при температурі 850°C [3] (Прототип). Недоліками цього способу є неконтрольоване співосадження небажаних домішок, що містяться у вихідних розчинах солей, погана фільтруємість осадів, утворення після сушіння і термообробки дуже міцних, великих ($>2-3\text{мм}$) склоподібних агломератів, що вимагають тривалого ефективного розмелу, а також схильність до утворення міцних агрегатів дрібнодисперсних часток при зберіганні ZrO_2 , що вимагає додаткового помелу при виготовленні кераміки.

Задачею корисної моделі є збільшення коефіцієнта фільтрації осадів, хімічної чистоти, дисперсності порошків і зменшення розмірів і міцності агрегатів, що утворюються. Рішення цієї задачі дозволяє одержати кераміку, минаючи стадію помелу порошків і збільшити їх активність до спікання.

(19) UA (11) 5131 (13) U

Для досягнення мети пропонується спосіб одержання порошків стабілізованого діоксиду цирконію, що включає осадження гідроксидів стабілізуючих металів (Y, Ce і ін.) з водних розчинів солей розчином аміаку при $p=8,5-9,5$ на попередньо осаджений при $pH=4,2-5,0$ і однократно промитий шляхом репульсації (промивання при перемішуванні) осад гідроксиду цирконію, фільтрацію, промивання гарячою ($70\pm 10^\circ C$) дистильованою водою від аніонів солей, сушку при $80-100^\circ C$ і термообробку при $600-850^\circ C$.

Спосіб, що заявляється, відрізняється від відомого тим, що в прототипі проводять спільне осадження гідроксидів цирконію й ітрію (церію й ін.) при $pH=8,5-9,5$ із суміші розчинів відповідних солей, а в способі, що заявляється, при $pH=8,5-9,5$ осаджують гідроксид ітрію (церію й ін.) на попередньо осаджений при $pH=4,2-5,0$ гідроксид цирконію після видалення з реактора маточного розчину і промивної води однократно репульсації. Це дозволяє зменшити кількість шкідливих домішок, що містяться в $ZrOCl_2$ (які осаджуються при $pH>4,2-5,0$), збільшити коефіцієнт фільтрації осадів, а також одержати нанодисперсні порошки ZrO_2 із "м'якими" агрегатами, що не вимагають помелу.

Для одержання порошку способом, що заявляється, використовуються наступні реактиви:

- Цирконій (IV) оксихлорид, 8-водний, хч
- Ітрій азотнокислий, 6-водний, чда
- Церій (III) хлорид, 7-водний чи церій (III) азотнокислий, 6-водний
- Аміак водний, чда
- Вода дистильована ДСТ 6709-72

Для реалізації способу, що заявляється, використовують стандартне устаткування реактор із кварцового скла (нержавіючої сталі, фторопласта) зі знімним днищем-фільтром із патрубком для виведення фільтрату (чи ємність із прозорого матеріалу), іоніметр універсальний, типу ЗВ-74, блок автоматичного титрування БАТ-15, перистальтичний насос ІС-1М, форвакуумний чи водострумний насос, нунч-фільтр чи колба Бунзена, шафа сушильна, типу СНОЛ-3,5/3-144, камерна електропліч типу КО-14.

Хімічний аналіз на вміст основної речовини - Zr і Y (Ce) - проводили по відомих методиках [4]. Вміст домішок визначали методом атомно-адсорбційної спектроскопії на спектрометрі SP9 фірми Рув Унісот ($\lambda = 248,3$ нм, ширина щілини $0,2$ нм, полум'я - ацетилен-повітря). Коефіцієнт фільтрації визначали за відомою методикою [5]. Витрати води оцінювали після промивання до відсутності в промивних водах аніонів вихідних солей (перевіряли по відомих якісних реакціях на NO_3^- і Cl^- іони).

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М ($SiK\alpha$ - випромінювання).

Механічну міцність агрегатів осадів після сушки (Рт) визначали стандартним способом по максимальному зусиллю при роздавлюванні гранул як пружно-крихкого тіла між двома твердими опорами. Про міцність агрегатів часток прожарених порошків (міцності зв'язку частини в агло-

мератах) судили по середньому розмірі агломерату d_1 , визначеному на приладі Sympatec Particle analyzer HELPS 348 (аналіз проводили після обробки ультразвуком протягом 5хв). Розмір часток, що складають агрегати d_2 , визначали методом просвічуючої електронної мікроскопії (ПЕМ) на електронному мікроскопі JEM 100 CX II фірми JEOL.

Ущільнення порошків оцінювали по відношенню висоти засипання порошків до висоти повітряно-сухої одноосової пресовки при тиску 100 МПа.

Активність до спикання оцінювали за значенням величини питомої поверхні (Спит) [6] і коефіцієнту усадки (Кус%) при спиканні кераміки при $T=1350^\circ C$. Спит визначали методом низькотемпературної адсорбції і теплової десорбції азоту (БЕТ).

Приклад 1

Для одержання 1 кг стабілізованого ZrO_2 складу $0,97ZrO_2 \cdot 0,03Y_2O_3$ за допомогою перистальтичного насоса безупинно подавали в реактор $3,8$ л розчину $ZrOCl_2$ і паралельно (окремо) - $2,5$ л концентрованого (25%) розчину аміаку при інтенсивному перемішуванні. Швидкість подачі останнього регулювали блоком автоматичного титрування (БАТ) для підтримки постійного pH , рівного $4,5$. Отриманий осад перемішували 30 хв, потім за допомогою водострумного насоса маточний розчин виводили з реактора, в осад заливали $5-7$ л гарячої ($70\pm 10^\circ C$) дистильованої води і після $20-30$ хв репульсації промивну воду також виводили за допомогою водострумного насоса. Потім у розчин заливали ~ 1 л дистильованої води і розчином аміаку за допомогою БАТ доводили pH до $8,5$.

В отриману суспензію за допомогою перистальтичного насоса підводили безперервно $0,35$ л $0,5$ М розчину $Y(NO_3)_3$ і паралельно (окремо) $\sim 0,3-0,4$ л 25% розчину NH_4OH зі швидкістю, регульованою БАТ для підтримки постійного pH , рівного $8,5$. Отриманий осад перемішували 30 хв, перенесли його на нунч-фільтр, фільтрували й промивали гарячою ($70\pm 10^\circ C$) дистильованою водою до негативної реакції на нітрат-іон (проба з дифеніламіном і концентрованою H_2SO_4) і хлор-іон (проба з $AgNO_3$). Потім осад сушили при $T=80^\circ C$ і проводили термообробку при $T=700^\circ C$ впродовж 2 ч. Умови одержання й властивості кінцевого продукту приведені в таблиці.

Приклади 2-5

Поступали аналогічно прикладу 1 за винятком того, що змінювали pH осадження $Zr(OH)_2$. У межах інтервалу, що заявляється, pH (приклади 1, 3, 4) поставлена задача досягається. При pH осадження нижче й вище інтервалу, що заявляється (приклади 2 і 5) осад погано фільтрується, для промивання потрібна велика кількість води, після сушки утворюються більш міцні агрегати, що вимагають нетривалого помелу, що забруднює порошок шкідливими домішками Si, Al.

Приклад 6

Поступали аналогічно прикладу 1 за винятком того, що після осадження $ZrO(OH)_2$ маточний розчин із реактора не виводили. У цьому випадку вміст шкідливих домішок (Fe, Si, Al) збільшується в 2-3 рази.

Приклад 7-9

Поступали аналогічно прикладу 1 за винятком того, що змінювали температуру термообробки зразків. У межах інтервалу температур, що заявляються (прикладі 1, 3, 4, 7) поставлена задача досягається. При зменшенні й збільшенні температури (прикладі 8, 9) збільшуються розміри й міцність агломератів, погіршуються пресуємість і спікаємість порошків.

Приклад 10 (прототип)

У прикладі 10 (таблиця) приведені дані, взяті із прототипу 3 таблиці впливає, що в порошках, отриманих способом, що заявляється, як і в прототипі, реалізується часткова стабілізація діоксиду цирконію при однаковому ступені стабілізації (кількість М-фази 3-5 мас %) і нанорозмірна дисперсність ($d_2=12-20$ нм). При цьому значно поліпшуються технологічні властивості порошків. У порівнянні з прототипом на 1,5 порядку збільшується коефіцієнт фільтрації осади (Кф), що приводить до зменшення витрати води ~ у 4 рази. Механічна міцність агломератів порошків після сушки (Рм) зменшується на ~ 2 порядки, а середній розмір агломератів після термообробки (d_1) - у ~ 20 разів. Значно зменшується вміст шкідливих домішок Fe, Si, Al. Збільшується пресуємість ($K_{пр}$) і спікаємість ($K_{сп}$) порошків. Поліпшення властивостей порошків, отриманих способом, що заявляється, реалізується без стадії помелу (Таблиця).

Таким чином, запропонований спосіб забезпечує одержання нанодисперсного стабілізованого діоксиду цирконію з підвищеною хімічною чистотою, з "м'якими" агрегатами, що легко руйнуються і не вимагають помелу при виготовленні кераміки, з високою активністю до спікання.

Джерела інформації

1 Л В Морозова, Т И Панова, А Е Лапшин, В Б Глушкова. Механохімічний синтез і спекание твердого раствора $(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$ // Неорган. материалы 2000 Т 36, №8 С 1001-1004

2 Л В Морозова, А Е Лапшин, Т И Панова, В Б Глушкова. Механохімічний синтез твердих растворов системы ZrO_2-CeO_2 // Неорган. материалы 2002 Т 38 №2 С 204-209

3 Bickford Fred A, Wise Waren M. Preparation of high purity homogeneous zirconia mixtures. Пат 4810680 США 1990г МКИ C04B35/48, C01G25/02

4 Книпович Ю Н, Марчевский Ю В. Анализ минерального сырья. Изд. второе. Ленинград: Госуд. научно-технич. из-во хим. л-ры 1956. 1055с.

5 И М Вассерман. Химическое осаждение из растворов. Ленинград: Химия 1980. 204с.

6 Гроняков В М. Роль удельной поверхности исходных порошков в процессе спекания высокоогнеупорных окислов // Высокотемпературная химия силикатов и окислов. Л: Наука 1972. С 22-25.

Умови одержання порошків нанодисперсного стабілізованого діоксиду цирконію

Таблиця

№	Умови одержання				Властивості порошків після сушки			Властивості порошків після термообробки															
	рН осадження $Z_{\text{осадж.}}^{\text{н}} \cdot 10^3$	Спосіб промивки $Y_{\text{ос.р.}}^{\text{н}}$	Час промивки, год	Температура промивки, °С	Витрати води на 1 кг сухого порошку, л	Коеф. вент. фільтрації Кф, см/с	Механічна міцність агломератів Рм, МПа	Вміст домішок, % мас								Вміст М фази, %**	Суд. м²/л	середній розмір агломератів d_1 , мкм	середній розмір часток d_2 , нм	коеф. ущільнення $K_{\text{пл}}$	коеф. усадки $K_{\text{ус}}$, %	Дослідження задачі	
								Fe	Si	Al	Mg	Mn	Ti	Cu									
1	4,5	8,5	а*	—	700	50	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,23	0,002	0,003	0,002	<0,001	0,004	0,001	0,004	5	25	11	15	3,77	20,7	+	
2	4,0	8,5	а	0,5	700	102	$1,7 \cdot 10^{-5}$	0,55	0,002	0,003	0,003	<0,001	0,003	0,001	0,004	3	24	17	12	3,71	20,3	—	
3	4,2	8,5	а	—	700	50	$5,7 \cdot 10^{-5}$	0,25	0,002	0,002	0,001	<0,001	0,003	0,001	0,004	3	27	12	12	3,71	20,7	+	
4	5,0	8,5	а	—	700	56	$3,7 \cdot 10^{-5}$	0,21	0,003	0,003	0,002	0,001	0,004	0,001	0,004	5	25	16	15	3,63	19,9	+	
5	5,5	8,5	а	0,5	700	82	$2,1 \cdot 10^{-5}$	0,47	0,005	0,004	0,002	0,001	0,004	0,001	0,005	3	25	15	12	3,69	20,9	—	
6	4,5	8,5	б*	—	700	50	$3,4 \cdot 10^{-5}$	0,22	0,007	0,007	0,005	0,004	0,003	0,002	0,005	3	26	17	12	3,72	21,2	—	
7	4,5	8,5	—	—	850	50	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,23	0,002	0,003	0,002	<0,001	0,004	0,001	0,004	5	23	12	17	3,77	20,5	+	
8	4,5	8,5	—	—	600	50	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,23	0,002	0,003	0,002	<0,001	0,004	0,001	0,004	2	20	27	10	3,01	18,2	—	
9	4,5	8,5	—	—	900	50	$5,6 \cdot 10^{-5}$	0,23	0,002	0,003	0,002	<0,001	0,004	0,001	0,004	10	12	39	20	2,89	16,2	—	
10 прототип	8,5	—	4	700	207	$8 \cdot 10^{-7}$	32	0,16	0,06	0,006	0,008	0,03	0,02	0,003	6	55	240	15	2,85	13,4			

Примечания: * а - после осаджения $ZrO(OH)_2$ маточный раствор выводится из реактора и один раз промывается методом рециркуляции, б - маточный раствор не выводится.

** Порошки имеют кубичную (С) и моноклинную (М) модификації ZrO_2 . Значення вмісту М модифікації (% мас.)

+ Задача досягається

Комп'ютерна верстка Д. Шевєрун

Підписне

Тираж 37 прим.

Міністерство освіти і науки України

Державний департамент інтелектуальної власності, вул. Урицького 45, м. Київ, МСП 03680, Україна

ДП "Український інститут промислової власності", вул. Глазунова 1, м. Київ - 42 01601