



URZĄD  
PATENTOWY  
PRL

Patent dodatkowy  
do patentu nr 91490

Zgłoszono: 21.06.78 (P. 207858)

Pierwszeństwo: \_\_\_\_\_

Zgłoszenie ogłoszono: 25.02.80

Opis patentowy opublikowano: 10.02.1983

Int. Cl.<sup>3</sup> C23C 5/00  
C01G 25/00  
//C04B 35/48

Twórcy wynalazku: Roman Pampuch, Krzysztof Haberkowski, Maria Haberkowska, Mieczysław Jaśkowski, Irena Nielaba-Głuchowska, Władysław Włosiński

Uprawniony z patentu: Akademia Górniczo-Hutnicza im. Stanisława Staszica, Kraków (Polska)

## Sposób otrzymywania proszków cyrkonianów metali ziem alkalicznych lub proszków stabilizowanego dwutlenku cyrkonu

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania proszków cyrkonianów metali ziem alkalicznych lub proszków stabilizowanego dwutlenku cyrkonu, znajdujących zastosowanie w produkcji przede wszystkim drobnych przedmiotów ogniotrwałych, a stanowiący ulepszenie patentu nr 91490.

Znany z polskiego opisu patentowego nr 91490 sposób wytwarzania proszków cyrkonianów metali ziem alkalicznych polega na tym, że z wodnego roztworu chlorku cyrkonu i chlorków metali ziem alkalicznych lub azotanów cyrkonu i azotanów metali ziem alkalicznych lub chlorków cyrkonu i azotków metali ziem alkalicznych lub azotanów cyrkonu i chlorków metali ziem alkalicznych, względnie chlorków itru lub neodymu, strąca się żel, za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, potasowego lub amonowego z ewentualnym dodatkiem węglanów. Żel po przemyciu suszy się w temperaturze 323—423 K, przy czym wysuszony żel kruszy się i wydziela właściwą dla danego typu palnika plazmowego frakcję ziarnową. Następnie proszek wypala się w temperaturze 1623—1923 K przez okres 1—10 godzin.

W wyniku tego następuje intensywne spiekanie wewnątrz ziarna proszku, przy czym ziarna nie łączą się między sobą i w rezultacie otrzymuje się sypki proszek o odpowiedniej granulacji. Wytworzone zgodnie z polskim opisem patentowym nr

2

91490 proszki cyrkonianów metali ziem alkalicznych znajdują zastosowanie do napyłania plazmowego warstw ochronnych.

5 Znana klasyczna technologia wytwarzania gęstych polikryształów cyrkonianów ziem alkalicznych polega na dokładnym mieszaniu połączonym z mieleniem wyjściowym tlenków lub soli rozkładających się w podwyższonej temperaturze z wydzieleniem odpowiedniego tlenku. Mieszaninę taką brykietuje się w celu powiększenia powierzchni kontaktów międzyziarnowych i wypala się w zakresie temperatur 1673 do 1873 K przez kilka godzin. Warunki te są zazwyczaj wystarczające dla pełnej lub prawie pełnej syntezy cyrkonianów metali ziem alkalicznych. Wypalone brykiety są następnie kruszone i mielone. Z wytworzonego w ten sposób proszku formuje się wyroby. 10  
15  
20  
25

30 Keler i Kuzmiecowa stwierdzili efektywne działanie związku o wzorze tlenkowym  $3 \text{SrO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ , który wprowadzony do uprzednio zsyntezowanego  $\text{SrZrO}_3$  w ilości 5,2% wagowych umożliwił wy-

eliminowanie porowatości otwartej przy obróbce trwającej 2 godziny w temperaturze 1773 K.

Nemeth, Youdelth i Parr uzyskali materiał o gęstości pozornej równej 99% gęstości teoretycznej, przy temperaturze spiekania równej 1873 K, stosując dodatek 1,35% wagowych  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  wprowadzony drogą hydrolizy  $\text{FeCl}_3$  w środowisku alkoholowej zawiesiny ziaren  $\text{SrZrO}_3$ . Korzystne działanie na proces zagęszczania spieków obu wyżej wymienionych substancji polegało na tworzeniu się reaktywnej cieczy.

Wadą opisanego sposobu jest konieczność dokonywania syntezy cyrkonianów metali ziem alkalicznych w stosunkowo wysokich temperaturach co uwarunkowane jest faktem jednorodności układów jedynie w skali rozmiarów pojedynczych ziaren. W związku z tym rozmiary kryształitów produktów syntezy są znaczne, a to nie sprzyja ich zagęszczaniu się w toku spiekania. Uzyskane spieki nie wykazują dobrych właściwości mechanicznych a także elektrycznych, szczególnie w podwyższonych temperaturach.

Celem wynalazku jest opracowanie sposobu wytwarzania proszków cyrkonianów metali ziem alkalicznych i ich mieszanin, których gęstość pozorną wynosi co najmniej 97% gęstości teoretycznej, przy równoczesnym obniżeniu temperatury spiekania, bez dodawania obcych dodatków dających fazę ciekłą w czasie wypalania.

Sposób według wynalazku polega na wytworzeniu proszków cyrkonianów metali ziem alkalicznych i ich mieszanin takich jak:  $\text{CaZrO}_3$ — $\text{BaZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ — $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{BaZrO}_3$ — $\text{SrZrO}_3$ ,  $\text{CaZrO}_3$ — $\text{BaZrO}_3$ — $\text{SrZrO}_3$ , zgodnie z patentem 91490, przy czym żele, z których wytwarzane są proszki cyrkonianów przemylwane są alkoholem etylowym, metylowym, propylowym, izopropylowym bądź acetonem. Wysuszone i rozdrobione żele wypala się wstępnie w temperaturze 873—1573 K przez 0,5—1,5 godziny. Z wypalonych wstępnie produktów żeli cyrkonianów metali ziem alkalicznych i ich mieszanin formuje się półwyroby i spieka w temperaturze 1573—1823 K przez 1—6 godzin.

Dzięki zastosowaniu sposobu, według wynalazku, wytwarza się proszki cyrkonianów, z których można wytwarzać wyroby o gęstości pozornej równej co najmniej 97% gęstości teoretycznej, przy zastosowaniu umiarkowanych temperatur wypalania, sięgających maksymalnie do 1823 K, bez wprowadzania obcych dodatków dających fazę ciekłą w czasie wypalania. Wytworzone proszki są czyste, mają lepsze własności mechaniczne i elektryczne. Można je stosować do znacznie wyższych temperatur niż proszki z dodatkami. Ponadto potrzebne do wypalania temperatury uzyskuje się w piecach produkcji krajowej.

Przykład I. W celu wytworzenia proszku metacyrkonianu strontu  $\text{SrZrO}_3$  przygotowuje się dwa roztwory wodne: roztwór czterochlonku cyrkonu oraz roztwór chlorku strontowego. Wodny roztwór czterochlonku cyrkonu przygotowuje się przez rozpuszczenie czterochlonku cyrkonu bezpo-

średnio w wodzie, natomiast roztwór chlorku strontowego przez rozpuszczenie węglanu strontu w kwasie solnym. Następnie oba te roztwory miesza się w proporcjach zapewniających stosunek molowy czterochlonku cyrkonu do chlorku strontowego równy 1 : 1. Otrzymany w ten sposób roztwór zawierał w 1 litrze:

$\text{ZrCl}_4$  — 0,3819 M

$\text{SrCl}_2$  — 0,3819 M

$\text{HCl}$  — 0,0764 M

Ponadto przygotowuje się roztwór strącający, który zawiera w 1 litrze 0,57285 M  $\text{NH}_4\text{CO}_3$  i 2,3754 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Wlewając do roztworu strącającego roztwór czterochlonku cyrkonu i chlorku strontu, strąca się żel, który przemywa się wodą destylowaną, aż do zaniku reakcji na jon chlorkowy. Następnie żel przemylwano alkoholem etylowym o stężeniu 96% aż do momentu gdy stężenie alkoholu etylowego po przemyciu żelu wynosiło 94%. Tak przygotowany żel suszono w temperaturze 393 K a następnie prażono w temperaturze 1473 K przez 30 minut. Z wyprażonego proszku wyprasowano pastylki pod ciśnieniem 200 MPa. Jako środek poślizgowy zastosowano 3%-owy wodny roztwór alkoholu poliwinylowego, który został dodany w ilości 5% w stosunku do suchej masy proszków. Pastylki wypalono w temp. 1823 K przez 6 godzin. Gęstość wypalonych tworzyw wynosiła 97% gęstości teoretycznej.

Przykład II. W celu wytworzenia proszku metacyrkonianu baru ( $\text{BaZrO}_3$ ) przygotowuje się dwa roztwory wodne: roztwór chlorku cyrkonu ( $\text{ZrOCl}_2$ ) i roztwór chlorku barowego ( $\text{BaCl}_2$ ). Następnie oba roztwory miesza się w proporcji zapewniającej stosunek molowy chlorku cyrkonu do chlorku barowego równy 1 : 1. Otrzymany w ten sposób roztwór zawierał w 1 litrze:

$\text{ZrOCl}_2$  — 0,41 M

$\text{BaCl}_2$  — 0,41 M

Ponadto przygotowuje się roztwór strącający, który zawiera w 1 litrze:

$\text{NH}_4\text{OH}$  — 2,43 M

$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  — 0,62 M

Wlewając do roztworu strącającego roztwór chlorku cyrkonu i chlorku barowego strąca się żel, który przemywa się wodą destylowaną, aż do zaniku reakcji na jony chlorkowe. Następnie żel przemylwano alkoholem etylowym o stężeniu 99% aż do momentu, gdy stężenie alkoholu w przesączu wyniesie 93%.

Tak przygotowany żel suszono w temperaturze 423 K a następnie po zmieleniu prażono w temperaturze 1373 K przez 30 min. Z wyprażonego proszku wyprasowano pastylki pod ciśnieniem 200 MPa. Jako środek poślizgowy zastosowano 3% wodny roztwór alkoholu poliwinylowego dodany w ilości 6%. Pastylki spiekano w temperaturze 1773 K przez 3 godziny. Gęstość wypalonych tworzywa wynosiła 96% gęstości teoretycznej.

Przykład III. W celu wytworzenia proszku mieszaniny 50% mol, metacyrkonianu baru i 50%

mol. metacyrkonianu strontu przygotowano trzy roztwory wodne: roztwór chlorku cyrkonylu ( $\text{ZrOCl}_2$ ), roztwór chlorku barowego ( $\text{BaCl}_2$ ) i roztwór chlorku strontowego ( $\text{SrCl}_2$ ). Roztwory te zmieszano w proporcji zapewniającej stosunek molowy chlorku barowego do chlorku strontowego do chlorku cyrkonylu równy 1:1:2. Otrzymany w ten sposób roztwór zawierał w jednym litrze:

$\text{BaCl}_2$  — 0,31 M

$\text{SrCl}_2$  — 0,31 M

$\text{ZrOCl}_2$  — 0,62 M

Ponadto przygotowano roztwór strącający o takim samym składzie jak wymieniony w przykładzie II. Wlewając do roztworu strącającego roztwór chlorku strontowego, chlorku barowego i chlorku cyrkonylu wytrąca się żel. Żel ten przemycywa się wodą aż do zaniku reakcji na jony chlorkowe. Następnie żel przemycyło alkoholem etylowym o stężeniu 96%. Przemycanie kontynuowano aż do uzyskania w przesączu stężenia alkoholu równego 93%. Tak przygotowany żel wysuszono w temperaturze 413 K a następnie po zmie-

minut. Z wyprażonego proszku wyprasowano pastylki pod ciśnieniem 196 MPa.

Jako środek poślizgowy zastosowano 3% wodny roztwór alkoholu poliwinylowego wprowadzony do proszku w ilości 5%. Pastylki spiekano w temperaturze 1773 K przez 5 godzin. Gęstość wypalonego tworzywa wynosiła 97% gęstości teoretycznej.

10

#### Zastrzeżenie patentowe

15

20

Sposób otrzymywania proszków cyrkonianów metali ziem alkalicznych lub proszków stabilizowanego dwutlenku cyrkonu polegający na wytrąceniu i przemyciu żeli wodą destylowaną a następnie ich wysuszeniu, rozdrobnieniu i wypaleniu, według patentu nr 91 490, **znamienny tym**, że żele przemycywa się powtórnie alkoholem etylowym, metylowym, propylowym, izopropylowym bądź acetonem, przy czym wysuszone i rozdrobnione żele wypala się wstępnie w temperaturze 873—1573 K przez 0,5—1,5 godziny a następnie formuje półwyroby i spieka w temperaturze 1573—1823 K przez 1—6 godzin.

117 865

DN-3, zam. 488/82

**Cena 100 zł**