

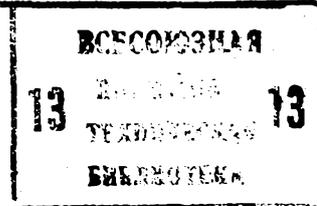


СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

(19) SU (11) 1114617 A

з (51) С 01 G 25/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР  
ПО ДЕЛАМ ИЗОБРЕТЕНИЙ И ОТКРЫТИЙ



# ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

## К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

- (21) 3436065/29-33  
(22) 12.05.82  
(46) 23.09.84. Бюл. № 35  
(72) Т.Н.Сопова, А.П.Федосов, С.С.Коровин, Ж.И.Иевлева, Р.Г.Белянина и В.В.Кулагин  
(53) 666.63(088.8)  
(56) 1. Патент США № 4219359/29-33, кл. 106-39, опублик. 1980.  
2. Takagi Hiroyoski, Sano Shiro, Ishü Eüchi Verfahren keram. zur Herstellung sehr feiner Oxidpulver "Ber Dtsch. keram Ges". 1974, 51, № 8, 234-235 (прототип).

(54)(57) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ ПОРОШКОВ для изготовления керамических изделий, включающий смешивание оксихлорида циркония с соединением иттрия, осаждение аммиаком или этилендиамином, сушку и прокаливание, отличающийся тем, что, с целью повышения прочности и термостойкости изделий, предварительно осаждают гидроксид циркония, а затем обрабатывают его нитратом или хлоридом иттрия в течение 23-25 ч, а прокалику осуществляют при температуре 600-1200°C в течение 2-3 ч.

(19) SU (11) 1114617 A

Изобретение относится к области получения оксидных порошков для изготовления керамических изделий на основе диоксида циркония, преимущественно для твердых электролитов, используемых в металлургической, химической и атомной энергетике.

Известен способ изготовления твердого электролита на основе диоксида циркония и оксидов РЗЭ. В этом способе диоксид циркония смешивают с оксидами иттрия или кальция, смесь подвергают помолу до размера частиц 1-1,5 мкм, замешивают поливиниловым спиртом, прокаливают при температуре 1450-1800°C [1].

Керамика на основе диоксида циркония и оксидов РЗЭ, полученная указанными способами, не удовлетворяет тем требованиям, которые предъявляются к керамике для твердых электролитов по следующим показателям: низкая механическая прочность и низкие значения электрофизических характеристик.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и достигаемому результату является способ получения тонкодисперсных оксидов порошков, включающий смешивание оксихлорида циркония с окисью иттрия (9,78 мол.%) растворение в соляной кислоте, осаждение гидроокисей циркония и иттрия аммиаком, сушку при 40°C, диспергирование в октанол, сушку и термообработку при 1500°C [2].

При совместном осаждении гидроксидов, вследствие различия в рН осаждения гидроксидов (рН осаждения  $Y(OH)_3$  из хлорида 6,7; рН осаждения гидроксида циркония 1,9 - 2,5) получаются осадки с неравномерным распределением компонентов. Осажденные гидроксиды имеют в своем составе 30 моль воды и для их обезвоживания вводится операция обработки октанолом. При термическом разложении гидроксидов происходит агрегирование частиц и величина частиц увеличивается и как следствие этого разброс физико-механических параметров. Изделия изготовленные из порошка, полученного по данному способу, имеют недостаточно высокую прочность и термостойкость.

Цель изобретения - повышение прочности и термостойкости изделий.

Поставленная цель достигается тем, что согласно способу получения оксидных порошков для изготовления кера-

мических изделий, включающему смешивание оксихлорида циркония с соединением иттрия, осаждение аммиаком или этилендиамином, сушку и прокаливание, предварительно осаждают гидроксид циркония, а затем обрабатывают его нитратом или хлоридом иттрия в течение 23-25 ч, а прокатку осуществляют при температуре 600-1200°C в течение 2-3 ч.

При предварительном осаждении оксихлорида циркония образуется мало-водный гидроксид циркония, который является аморфным продуктом, относящимся к классу неорганических ионообменников. Аморфный продукт обладает большой реакционной способностью, вследствие чего взаимодействие с растворами, содержащими легирующие добавки, например  $Y_2O_3$  облегчено.

При использовании этилендиамина или смеси этилендиамина с аммиаком происходит очистка гидроксида циркония от примесей вследствие того, что этилендиамин является комплексообразователем для ряда примесей.

Введение в гидроксид циркония иттрия осуществляется путем обработки гидроксида циркония раствором хлорида или нитрата иттрия в течение 23-25 ч. За это время сорбционные процессы протекают полностью. При времени взаимодействия 23 ч эти процессы проходят неполностью и продукт взаимодействия при прокаливании будет двухфазным. Время обработки 25 ч является экономически нецелесообразным. Температура прокаливания продуктов взаимодействия гидроксида циркония и раствора соли иттрия составляет 600 - 1200°C. Она выбрана с учетом перехода в кристаллическое состояние при температуре 600°C гидроксида циркония с распределенным иттрием и в зависимости от количества добавки. Верхний предел выбран с учетом завершения возможных термических превращений, но при температуре 1200°C происходит спекание, что является нежелательным. Время прокатки составляет 2-3 ч, в течение которого удаляются хлор или нитрат-ионы.

**Пример 1.** Оксихлорид циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  обрабатывают 25% раствором аммиака, осадок промывают водой, отфильтровывают, вы-

сушивают на воздухе. Затем гидроксид циркония обрабатывают раствором хлористого иттрия в мольном отношении  $ZrO_2 : Y_2O_3 = 0,92 : 0,08$ . Время обработки 23 ч, после чего выпарили до сухого состояния. Сухой порошок помещают в печь и выдерживают при температуре  $600^\circ C$  в течение 3-х ч. Далее порошок твердого электролита подвергают помолу, прессованию при давлении  $4 \text{ т/см}^2$  и спекают при  $1200^\circ C$  в окислительной атмосфере, после чего полученное изделие термообрабатывают при  $1650^\circ C$ .

Пример 2. Оксихлорид циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  обрабатывают раствором этилендиамина, осадок промывают водой до pH 7, отфильтровывают, высушивают на воздухе. Затем гидроксид циркония обрабатывают раствором хлористого иттрия при мольном соотношении  $ZrO_2 : Y_2O_3 = 0,88 : 0,12$ . Время обработки составляет 23,5 ч, после чего выпаривают до сухого состояния. Сухой порошок помещают в печь и выдерживают при температуре  $800^\circ C$  в течение 2,5 ч. Далее порошок твердого электролита подвергают помолу, прессованию при давлении  $4 \text{ т/см}^2$ , спеканию при  $1225^\circ C$  в течение 2,5 ч в окислительной среде и далее подвергают термообработке при  $1700^\circ C$ .

Пример 3. Оксихлорид циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  обрабатывают смесью растворов аммиака и этилендиамина в отношении 1:1. Осадок промывают водой, отфильтровывают, высушивают на воздухе. Затем гидроксид циркония обрабатывают раствором нитрата иттрия в мольном отношении  $ZrO_2 : Y_2O_3 = 0,9 : 0,1$ , время обработки составляет 24 ч, после чего вы-

паривают до сухого состояния. Сухой порошок помещают в печь и выдерживают при температуре  $1200^\circ C$  в течение 3-х ч. Далее порошок твердого электролита подвергают помолу, прессованию при давлении  $4,5 \text{ т/см}^2$ , смешению при  $1260^\circ C$  в окислительной среде и термообработке при  $1650-1700^\circ C$ .

Пример 4. Оксихлорид циркония  $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$  обрабатывают 25% раствором аммиака, осадок промывают водой, отфильтровывают на воздухе, затем гидроксид обрабатывают раствором хлористого иттрия в мольном отношении  $ZrO_2 : Y_2O_3 = 0,92 : 0,08$ . Время обработки составляет 25 ч, после чего раствор выпаривают до сухого состояния. Сухой порошок помещают в печь и выдерживают при температуре  $1200^\circ C$  в течение 2 ч. Далее порошок твердого электролита подвергают помолу, прессуют при давлении  $4,5 \text{ т/см}^2$  и спекают при температуре  $1250^\circ C$  в окислительной атмосфере и термообрабатывают при температуре  $1650^\circ C$ .

Рентгенофазовый анализ показал, что полученный материал представляет собой твердый раствор кубической модификации.

В таблице представлены данные по примесному составу твердого раствора  $ZrO_2-Y_2O_3$ , полученного предлагаемым способом и известным.

Таким образом, предлагаемый способ по сравнению с известным обеспечивает высокие физико-механические свойства изделий, упрощает технологию за счет сокращения продолжительности операций, улучшает экологическое состояние среды за счет исключения из технологии использования органических жидкостей и концентрированной соляной кислоты.

№№ при-мера	Объемный вес, $г/см^3$	Пористость открытия, %	Средний размер частиц, мкм	Предел прочности на сжатие при $20^\circ C$	Термостойкость (сохранение целостности в интервале, $500-200^\circ C$ )	Удельная электропроводность при $400^\circ C$ , $Ом^{-1} \cdot см^{-1}$	Продолжительность операции, ч
1	2	3	4	5	6	7	8
1	5,76	0,1	15	117,6	40	$0,32 \cdot 10^{-4}$	34,0
2	5,75	0,1	16	120,0	42	$0,30 \cdot 10^{-4}$	34,5

Продолжение таблицы

1	2	3	4	5	6	7	8
3	5,75	0,1	20	115,0	40	$0,25 \cdot 10^{-4}$	35,0
4	5,76	0,1	15	118,0	40	$0,30 \cdot 10^{-4}$	36,0
Извест- ный спо- соб	5,61	0,1	34	30,0	37	$0,11 \cdot 10^{-5}$	72,0

Редактор Н.Яцولا

Составитель В.Соколова

Техред Л.Коцюбняк

Корректор Е.Сирохман

Заказ 6691/13

Тираж 463

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ИПИ "Патент", г.Ужгород, ул. Проектная, 4