



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C01G 25/02 (2024.01); C01F 17/10 (2024.01); C04B 35/48 (2024.01); C04B 35/62645 (2024.01); C01P 2004/61 (2024.01); C01P 2004/62 (2024.01); C01P 2006/12 (2024.01); C04B 2235/3246 (2024.01); C04B 2235/656 (2024.01); C04B 2235/77 (2024.01); C04B 2235/96 (2024.01)

(21)(22) Заявка: 2023128784, 08.11.2023

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
08.11.2023

Дата регистрации:
26.08.2024

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 08.11.2023

(45) Опубликовано: 26.08.2024 Бюл. № 24

Адрес для переписки:

620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, УрФУ,
Центр интеллектуальной собственности,
Маркс Т.В.

(72) Автор(ы):

Жиренкина Нина Валерьевна (RU),
Машковцев Максим Алексеевич (RU),
Поливода Дмитрий Олегович (RU),
Галиаскарова Мария Равиловна (RU),
Карташов Вадим Викторович (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего
образования "Уральский федеральный
университет имени первого Президента
России Б.Н. Ельцина" (RU)

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 10196313 B2, 05.02.2019. RU
2769683 C1, 05.04.2022. CN 109678500 A,
26.04.2019. CN 109704731 A, 03.05.2019.
ZHIRENKINA N.V. et al., The effect of the sol
hydrolysis conditions on the properties of ZrO₂-
7% Y₂O₃ powders, AIP Conference Proceedings,
Ekaterinburg, 2020, 050040. ВОЛОБУЕВА Т.М.
и др., Методы получения стабилизированного
или (см. прод.)

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ПРЕСС-ПОРОШКОВ НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ ДЛЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ КЕРАМИКИ

(57) Реферат:

Изобретение может быть использовано при изготовлении функциональной и технической керамики, электролитного материала для твердооксидных топливных элементов, режущих инструментов, сопел, подшипников. Способ получения порошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием, включает приготовление растворов солей циркония и иттрия, формирование основного сульфата циркония методом термогидролиза путем смешивания исходных растворов соли циркония и сульфатирующего агента при комнатной

температуре. Стадию термогидролиза проводят в присутствии сульфат-ионов при мольном соотношении SO₄²⁻/Zr⁴⁺ от 0,4 до 0,6 с дальнейшим нагревом до температуры от 60 до 70°C с выдержкой от 30 до 90 мин, добавлением раствора соли иттрия к полученному на предыдущей стадии основному сульфату циркония. Затем проводят совместное осаждение гидроксидов водным раствором аммиака, промывку осадка гидроксидов металлов до концентрации хлорид- или нитрат-ионов не более

0,01 моль/дм³, нагрев суспензии при температуре от 100°С до 130°С с выдержкой до 12 ч. Далее проводят сушку и обжиг полученного осадка при температуре от 900°С до 1100°С, совместный помол полученного порошка с добавкой оксида алюминия от 0,1 до 0,3 мас.% в течение не менее

4 ч, гранулирование порошка методом распылительной сушки. Изобретение позволяет получать пресс-порошок на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной керамики с плотностью не менее 5,95 г/дм³. 1 табл., 8 пр.

(56) (продолжение):

частично-стабилизированного диоксида циркония золь-гель технологией (обзор), Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., том XXXVI, N 3 (252), Москва, РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2022, сс. 35-38.

R U 2 8 2 5 4 0 1 C 1

R U 2 8 2 5 4 0 1 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C01G 25/02 (2006.01)
C01F 17/10 (2020.01)
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C01G 25/02 (2024.01); *C01F 17/10* (2024.01); *C04B 35/48* (2024.01); *C04B 35/62645* (2024.01); *C01P 2004/61* (2024.01); *C01P 2004/62* (2024.01); *C01P 2006/12* (2024.01); *C04B 2235/3246* (2024.01); *C04B 2235/656* (2024.01); *C04B 2235/77* (2024.01); *C04B 2235/96* (2024.01)

(21)(22) Application: **2023128784, 08.11.2023**(24) Effective date for property rights:
08.11.2023Registration date:
26.08.2024

Priority:

(22) Date of filing: **08.11.2023**(45) Date of publication: **26.08.2024** Bull. № 24

Mail address:

**620002, g. Ekaterinburg, ul. Mira, 19, UrFU, Tsentr
intellektualnoj sobstvennosti, Marks T.V.**

(72) Inventor(s):

**Zhirenkina Nina Valerevna (RU),
Mashkovtsev Maksim Alekseevich (RU),
Polivoda Dmitrii Olegovich (RU),
Galiaskarova Mariia Ravilevna (RU),
Kartashov Vadim Viktorovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal State Autonomous Educational
Institution of Higher Education Ural Federal
University named after the first President of
Russia B.N.Yeltsin (RU)**

(54) **METHOD OF PRODUCING MOLDING POWDERS BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE FOR MAKING CERAMICS**

(57) Abstract:

FIELD: ceramics.

SUBSTANCE: invention can be used in production of functional and technical ceramics, electrolyte material for solid oxide fuel elements, cutting tools, nozzles, bearings. Method of producing yttrium-stabilized zirconium dioxide powders involves preparing solutions of zirconium and yttrium salts, formation of basic zirconium sulphate by thermal hydrolysis by mixing initial solutions of a zirconium salt and a sulphating agent at room temperature. Thermohydrolysis step is carried out in the presence of sulphate ions with a molar ratio of $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+}$ from 0.4 to 0.6 with further heating to temperature of 60 to 70 °C with holding for 30 to 90 minutes, adding a solution of yttrium salt to the basic zirconium sulphate obtained at the previous step. Method then includes coprecipitation of hydroxides

with aqueous ammonia solution, washing precipitate of metal hydroxides to concentration of chloride or nitrate ions of not more than 0.01 mol/dm³, heating the suspension at temperature of 100 °C to 130 °C with holding for up to 12 hours. Further, the obtained precipitate is dried and annealed at temperature of 900 °C to 1,100 °C, combined grinding of obtained powder with addition of aluminum oxide from 0.1 to 0.3 wt.% for at least 4 hours, powder granulation by spray drying.

EFFECT: invention enables to obtain molding powder based on zirconium dioxide for making high-density ceramics with density of not less than 5.95 g/dm³.

1 cl, 1 tbl, 8 ex

RU 2 825 401 C1

RU 2 825 401 C1

Порошки диоксида циркония, стабилизированного иттрием, широко используются для изготовления функциональной и технической керамики, в том числе медицинского назначения, электролитного материала для твердооксидных топливных элементов, режущих инструментов, сопел, подшипников и др. Наиболее простым способом формирования керамики является одноосное прессование, поэтому большое количество исследований разработок направлено на получение порошков, которые после прессования и спекания формируют высокоплотные керамические изделия.

Известен способ (US 9309157 B2) получения порошков для изготовления керамики.

Водный раствор щелочного металла с концентрацией 0,4 моль/дм³ приливают к раствору оксихлорида циркония ([ОН]/[Zr]=0,02) для получения золь гидратированного оксида циркония в ходе гидролиза при температуре кипения в течение 350 часов. Полученный золь является стартовым раствором для следующей стадии гидролиза при температуре кипения в течение 200 часов с добавлением водного раствора щелочного металла и раствора оксихлорида циркония. Раствор хлорида иттрия добавляют к золю гидратированного оксида циркония в заданном соотношении (2-4 мол. %). Затем проводят обжиг порошка при температуре от 1000 до 1250°C. Далее готовят суспензию полученного порошка на основе диоксида циркония и оксида алюминия и подвергают помолу в течение 24 часов. Получают гранулы методом распылительной сушки.

Керамику прессуют методом холодного прессования 2 т/см³ с дальнейшим спеканием при температуре 1350-1450°C. Недостатками способа являются высокая длительность и энергозатраты на стадии гидролиза раствора соли циркония.

Наиболее близким к заявленному является способ синтеза порошков диоксида циркония для получения высокоплотной керамики, описанный в патенте US 10196313 B1. Раствор соли циркония нагревают и выдерживают при температуре от 75 до 98°C. Раствор сульфатирующего агента нагревают до такой же температуры и добавляют к раствору соли циркония при перемешивании (при этом отношение SO_4^{2-}/Zr^{4+} находится в диапазоне от 0,3 до 0,8), получая суспензию основного сульфата циркония. Затем раствор соли иттрия приливают к полученной суспензии. Далее проводят реакцию нейтрализации раствором щелочного металла до значений рН не менее 10 для получения гидроксидов. Полученные гидратированные оксиды промывают водой и обжигают при температуре от 1000 до 1200°C. К оксиду циркония, стабилизированному иттрием добавляют оксид алюминия и проводят помол в течение 30 часов, далее сушат при 120°C. Методом гидростатического прессования формируют керамику с дальнейшим спеканием при температуре 1450°C. Недостатком способа являются сложность стадии приготовления основного сульфата циркония, высокая длительность помола порошка, а также нестабильность свойств порошка.

Заявленный технический результат достигается за счет получения высокой дисперсности и удельной поверхности порошка диоксида циркония, стабилизированного иттрием. Высокая дисперсность порошка обеспечивает равномерность распределения частиц в пресс-заготовке после холодного одноосного прессования и позволяет получать однородность свойств керамики. Высокая удельная поверхность позволяет повысить спекаемость керамики за счет ускорения процессов массопереноса.

Высокая плотность и прочность керамики достигается за счет получения пресс-порошка на основе диоксида циркония, который синтезируют путем соблюдения следующей последовательности операций:

(1) Приготовление индивидуальных растворов соли циркония и соли иттрия, предпочтительно нитрата, либо хлорида соответствующего металла, с концентрацией

от 100 г/дм³ до 200 г/дм³ в пересчете на оксиды металлов;

(2) Смешение при комнатной температуре сульфатирующего агента с раствором соли циркония с получением основного сульфата циркония при мольном соотношении $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+}$ от 0,3 до 0,8 включительно, предпочтительно от 0,4 до 0,6, с последующим нагревом до температуры 60-90°C включительно, предпочтительно 60-70°C, с выдержкой от 30 до 90 минут;

(3) Введение раствора соли иттрия к полученному на предыдущей стадии основному сульфату циркония в количестве от 4,7 мас. % до 5,6 мас. %, предпочтительно от 4,9 мас. % до 5,4 мас. %, в пересчете на оксид иттрия от суммы масс оксидов циркония и иттрия;

(4) Проведение стадии совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия путем дозирования смеси, полученной на стадии (3), в реакционный объем, в котором поддерживается постоянное значение pH на уровне от 7 до 9 включительно, предпочтительно от 7,5 до 8,5, за счет контролируемого введения реагента-осадителя в реакционный объем.

(5) Отделение осадка от жидкой части суспензии любым известным способом, предпочтительно методом фильтрации на нутч-фильтре и промывка осадка водным раствором аммиака с концентрацией 0,05-1,50 мас. % до содержания нитрат или хлорид ионов в жидкой части суспензии не более 0,01 моль/дм³;

(6) Гидротермальная обработка суспензии гидроксидов металлов при температуре от 100°C до 130°C с выдержкой до 12 часов, предпочтительно 120°C с выдержкой 1 час;

(7) Отделение осадка от жидкой части суспензии любым известным способом, предпочтительно методом фильтрации на нутч-фильтре;

(8) Сушка полученного осадка и обжиг при температуре от 800°C до 1200°C, предпочтительно от 900°C до 1100°C;

(9) Совместный помол порошка смешанного оксида циркония и иттрия с порошком оксида алюминия в количестве от 0,1 мас. % до 0,3 мас. %, предпочтительно 0,25 мас. %, в водной среде в течение не менее 4 часов до среднего массового диаметра частиц суспензии от 0,7 до 1,1 мкм;

(10) Сушка суспензии методом распыла, с получением гранулированных порошков смешанного оксида циркония и иттрия.

Исследование показало, что получение основного сульфата циркония в ходе нагрева смеси раствора соли циркония и сульфатирующего агента, с последующей добавкой раствора соли иттрия и осаждением смеси, а также промывка суспензии до концентрации нитрат или хлорид ионов не более 0,01 моль/дм³ в жидкой части суспензии с последующей гидротермальной обработкой суспензии при 120°C предотвращают сильную агрегацию частиц диоксида циркония в процессе обжига, а также повышают площадь удельной поверхности порошков диоксида циркония. Дальнейший помол необходим для гомогенного замешивания оксида алюминия и дезагрегирования порошков. В процессе нагрева смеси происходит увеличение числа полиядерных гидроксикомплексов циркония, которые способны встраивать в структуру сульфат-ионы с формированием основного сульфата циркония. Основной сульфат циркония в процессе осаждения формирует гидроксид циркония, содержащий в структуре сульфат-ионы. Промывка гидроксида циркония от нитрат- или хлорид-ионов позволяет удалить избыток солей, которые приводят к прочному агрегированию частиц циркония на стадии сушки и обжига. При повышенной температуре обжига сульфат-ионы удаляются, способствуя дезагрегированию диоксида циркония. Получение высокоплотной и

прочной керамики происходит за счет процессов массопереноса в процессе спекания ввиду высокой дисперсности и удельной поверхности порошков на основе диоксида циркония.

На первой стадии синтеза порошка готовят индивидуальные растворы солей циркония и иттрия, предпочтительно нитрата, либо хлорида соответствующего металла, с концентрацией от 100 г/дм³ до 200 г/дм³ в пересчете на оксиды металлов. При концентрациях ниже установленной границы требуется использование аппаратов большого объема, что не целесообразно с технологической точки зрения, а использование раствора с концентрацией свыше 200 г/дм³ приводит к формированию густой вязкой суспензии основного сульфата циркония, что усложняет аппаратное оформление при дальнейшем дозировании суспензии. Приготовление солей циркония и иттрия возможно путем растворения карбонатов или оксидов в различных минеральных кислотах. По преимущественному способу реализации изобретения для приготовления раствора соли циркония используется основной карбонат циркония и концентрированные азотная либо соляная кислоты, для получения раствора иттрия используют оксид иттрия и концентрированные азотная либо соляная кислоты.

На второй стадии синтеза порошка проводят стадию термогидролиза. Для этого в раствор соли циркония при интенсивном перемешивании и комнатной температуре вводят сульфатирующий агент, при этом мольное отношение $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+}$ должно находиться в диапазоне от 0,3 до 0,8 включительно, предпочтительно от 0,4 до 0,6, с последующим нагревом до температуры 60-90°C включительно, предпочтительно 60-70°C. Выбор диапазона отношения сульфат-ионов к ионам циркония обусловлен тем, что при мольном отношении $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+}$ менее 0,3, образуется малое количество сульфатизированных частиц циркония, что приводит к появлению плотных агрегатов на стадиях сушки и обжига. При отношении $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+}$ более 0,8, есть вероятность образования большого количества крупных первичных частиц, что также приводит к появлению плотных агрегатов. Сульфатирующим агентом могут выступать сульфаты натрия, калия, аммония, серная кислота. Предпочтительным является введение серной кислоты или сульфата аммония, которые не содержат примесных катионов. Температура нагрева смеси свыше 90°C нецелесообразна ввиду близости к температуре кипения, а ниже 60°C - из-за высокой продолжительности процесса, так как потребует большее время выдержки. Время выдержки зависит от заданной температуры. Выдержка при заданной температуре более 120 минут не целесообразна, с точки зрения увеличения продолжительности процесса.

На третьей стадии синтеза порошка к основному сульфату циркония добавляют раствор соли иттрия, полученный на стадии (1).

На четвертой стадии синтеза порошка диоксида циркония проводят совместное осаждение гидроксидов циркония и иттрия водным раствором аммиака. Концентрация раствора аммиака может находиться в диапазоне от 5 до 20 мас. %, предпочтительно от 10 до 15 мас. %. Использование раствора аммиака с концентрацией ниже установленной границы нецелесообразно в связи с увеличенной длительностью процесса, превышение установленной границы нежелательно вследствие более грубого регулирования значения рН в процессе осаждения, что может привести к образованию крупных центров пересыщения, что негативно скажется на свойствах конечного продукта. Водный раствор аммиака и смесь основного сульфата циркония с раствором соли иттрия одновременно дозируют в реактор с перемешиванием при поддержании

постоянного значения рН на уровне от 7 до 9 включительно, предпочтительно от 7,5 до 8,5. Регулирование значения рН смеси проводят за счет контролируемого введения водного раствора аммиака. Контролируемое введение водного раствора аммиака предпочтительно осуществлять при помощи системы автоматического регулирования релейного типа на основе датчика определения значения рН. Для обеспечения смешения водного раствора аммиака и суспензии основного сульфата циркония и измерения значения рН смеси на начальных стадиях процесса в реактор смешения вводят начальную реакционную среду, предпочтительно воду.

На пятой стадии синтеза порошка проводят отделение осадка от жидкой части суспензии любым известным способом, предпочтительно использовать фильтрацию с помощью нутч-фильтра. Далее осадок гидратированного оксида циркония промывают разбавленным водным раствором аммиака, предпочтительно с концентрацией 0,1 мас. %. Промывку осадка возможно проводить на фильтрах разнообразной конструкции, а также путем репульпации отфильтрованного осадка в промывочном растворе. Промывку проводят до тех пор, пока концентрация анионов соответствующих солей металлов в жидкой части суспензии, равновесной с осадком, составит не более 0,01 моль/дм³. Промывка суспензии до концентрации соответствующих анионов более установленной границы может привести к ухудшению качества получаемого продукта, вследствие агрегации частиц порошка диоксида циркония в процессе обжига. Предпочтительно в процессе промывки проводить контроль концентрации анионов соответствующих солей металлов в жидкой части суспензии при помощи ионселективного электрода.

На шестой стадии синтеза порошка из промытого осадка, полученного на предыдущей стадии, готовят суспензию и проводят ее нагрев до температуры от 90 до 130°C включительно с выдержкой суспензии до 12 часов. Предпочтительно проводить нагрев до температуры 120°C с выдержкой 1 час. Нагрев суспензии до температуры ниже установленной границы приведет к многократному увеличению времени выдержки, что увеличит длительность процесса. Нагрев суспензии до температуры более 130°C требует более сложной конструкции используемой аппаратуры из-за образования высокого избыточного давления. После нагрева суспензию охлаждают до комнатной температуры и проводят фильтрацию.

На седьмой стадии синтеза порошка проводят отделение осадка от жидкой части суспензии любым известным способом, предпочтительно использовать фильтрацию с помощью нутч-фильтра.

На восьмой стадии синтеза порошка полученный осадок обжигают при температуре от 800°C до 1200°C, предпочтительно от 900°C до 1100°C. Обжиг при температуре ниже 800°C нежелателен из-за избыточного содержания сульфат-ионов в порошке, обжиг при температуре выше установленной границы приводит к прочной агрегации частиц, что негативно влияет на качество получаемой керамики. Перед обжигом предпочтительно провести сушку осадка для удаления слабосвязанной влаги.

На девятой стадии синтеза порошка диоксида циркония проводят стадию совместного помола порошка, полученного на предыдущей стадии, и порошка оксида алюминия в водной среде в течение не менее 4 часов до среднего массового диаметра частиц суспензии от 0,7 до 1,1 мкм. Размер частиц используемых порошков оксида иттрия и оксида алюминия не являются принципиальными. Совместный помол порошков возможно проводить любым известным способом, предпочтительно проводить в бисерной мельнице с размером размольных шаров от 0,5 до 3 мм.

На десятой стадии синтеза порошка проводят гранулирование порошков путем

распылительной сушки полученной смеси для облегчения стадии прессования при формировании керамики. На стадии распылительной сушки предпочтительно использование органического связующего, облегчающего формирование керамического изделия. Предпочтительно используют добавку органического связующего, не содержащего катиона примесного металла, таких, как поливинилпирролидон (ПВП) и поливиниловый спирт (ПВС).

Для проверки характеристик порошков авторами была изготовлена заготовка из керамики путем одноосного прессования гранулированного порошка при давлении 35 МПа. Спрессованную заготовку спекают при температуре 1500°C в течение 2 часов. После спекания проводят измерение плотности керамики методом гидростатического взвешивания в воде и определение предела прочности керамики методом трехточечного изгиба.

Пример 1

Готовят раствор азотнокислого циркония путем растворения 241 г основного карбоната циркония с массовой долей 41,4 % в пересчете на оксид циркония в 65 см³ концентрированной азотной кислоты с плотностью 1,4 г/см³. После этого раствор азотнокислого циркония разбавляют до концентрации 150 г/дм³ в пересчете на диоксид циркония. Для приготовления раствора нитрата иттрия используют 5,4 г оксида иттрия с массовой долей 95,0 % в пересчете на оксид иттрия и 4 см³ концентрированной азотной кислоты с плотностью 1,4 г/см³.

Далее в раствор при перемешивании вводят 22 см³ концентрированной серной кислоты (плотность 1,825 г/см³) с последующим нагреванием до 60°C в течение 80 минут с получением суспензии основного сульфата циркония. При этом мольное соотношение SO_4^{2-}/Zr^{4+} составляет 0,5.

Далее к суспензии основного сульфата циркония добавляют раствор нитрата иттрия. Полученную смесь дозируют в реактор с перемешиванием и датчиком рН, с помощью которого регулируется подача водного раствора аммиака с концентрацией 10 мас. % и поддержание значения рН равным 8.

Полученную после осаждения суспензию фильтруют, осадок промывают на фильтре до достижения концентрации нитрат-ионов в фильтрате не менее 0,01 моль/дм³, далее осадок репульпируют в водном растворе аммиака с концентрацией 0,1 мас. %.

Проводят нагрев суспензии в реакторе из нержавеющей стали до 120°C с выдержкой 1 час, затем суспензию охлаждают. Охлажденную суспензию фильтруют, осадок сушат при 120°C, а затем обжигают при 1000°C для получения порошка частично стабилизированного диоксида циркония.

К 99,75 г полученного порошка диоксида циркония добавляют 0,25 г оксида алюминия и 1,5 г органического дисперсанта полиакрилата аммония. Проводят помол порошков в водной среде при помощи бисерной мельницы в течение 4 часов. Размер частиц после помола измеряют при помощи метода лазерной дифракции.

После помола в суспензию добавляют 50 г 5 мас. % раствора поливинилпирролидона в качестве органического связующего и подвергают распылительной сушке при температуре 150°C с получением порошка для прессования. Площадь удельной поверхности частиц определяют методом низкотемпературной адсорбции/десорбции азота.

После распылительной сушки порошок прессуют методом одноосного прессования

с давлением прессования 35 МПа. Спрессованную заготовку спекают при температуре 1450°C в течение 2 часов. После спекания проводят измерение плотности керамики методом гидростатического взвешивания в воде. Предел прочности определяют методом трехточечного изгиба.

5 Результаты измерения плотности, предела прочности, среднемассового диаметра частиц после помола и площади удельной поверхности пресс-порошка приведены в таблице 1.

Пример 2

10 На первом этапе готовят раствор солянокислого циркония путем растворения 238 г оксихлорида циркония с массовой долей 36,9% в пересчете на диоксид циркония при перемешивании в 330 см³ дистиллированной воды до достижения концентрации раствора оксихлорида циркония 200 г/дм³ в пересчете на диоксид циркония.

15 Формирование суспензии основного сульфата циркония проводят так же, как описано в примере 1, только нагрев суспензии после введения сульфатирующего агента осуществляют при 70°C в течение 60 минут.

Раствор солянокислого иттрия готовили путем растворения 5,4 г порошка оксида иттрия с содержанием Y₂O₃ 95 мас. % в 4 см³ соляной кислоты с плотностью 1,19 г/см³.

20 Растворение ведут с добавлением 20 см³ дистиллированной воды для обеспечения возможности перемешивания и при нагреве до температуры от 40 до 80°C. Затем раствор солянокислого иттрия охлаждают и количественно переносят в суспензию основного сульфата циркония при перемешивании.

25 Смешение полученной смеси с водным раствором аммиака проводят так же, как описано в примере 1, только значение pH поддерживается на уровне 8,5 единиц.

Полученную после осаждения суспензию фильтруют на нутч-фильтре, осадок промывают на фильтре водным раствором аммиака с концентрацией 0,5 мас. % до достижения концентрации хлорид-ионов в фильтрате 0,005 моль/дм³, далее осадок репульпируют в водном растворе аммиака с концентрацией 0,1 мас. %.

30 Нагрев суспензии после промывки осадка осуществляют в реакторе из нержавеющей стали до 120°C с выдержкой 1 час, затем суспензию охлаждают. Охлажденную суспензию фильтруют, осадок сушат при 120°C, а затем обжигают при 1100°C для получения порошка частично стабилизированного диоксида циркония.

35 Помол полученного порошка проводят так же, как описано в примере 1, только длительность помола увеличивают до 6 часов.

Стадии распылительной сушки, формования и спекания керамической заготовки осуществляют так же, как описано в примере 1.

Пример 3

Раствор азотнокислого циркония готовят так же, как описано

40 в примере 1, только разбавляют до концентрации 100 г/дм³ в пересчете на диоксид циркония.

45 Далее в раствор при перемешивании вводят 19 см³ концентрированной серной кислоты (плотность 1,825 г/см³) с последующим нагреванием до 70°C в течение 70 минут с получением суспензии основного сульфата циркония. При этом мольное соотношение SO₄²⁻/Zr⁴⁺ составляет 0,4.

Раствор азотнокислого иттрия готовили путем растворения 5,3 г порошка оксида

иттрия с содержанием Y_2O_3 95 мас. % в $5,5 \text{ см}^3$ азотной кислоты с плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$.

Растворение ведут с добавлением 20 см^3 дистиллированной воды для обеспечения возможности перемешивания и при нагреве до температуры от 40 до 80°C . Затем раствор азотнокислого иттрия охлаждают и количественно переносят в суспензию основного сульфата циркония при перемешивании.

Смешение полученной смеси с водным раствором аммиака проводят так же, как описано в примере 1, только значение pH поддерживается на уровне 7,5 единиц.

Полученную после осаждения суспензию фильтруют на нутч-филт্রে, промывают и репульпируют осадок так же, как описано в примере 1.

Нагрев суспензии после промывки осадка осуществляют в реакторе из нержавеющей стали до 100°C с выдержкой 12 часов, затем суспензию охлаждают. Охлажденную суспензию фильтруют, осадок сушат при 120°C , а затем обжигают при 900°C для получения порошка частично стабилизированного диоксида циркония.

Помол полученного порошка проводят так же, как описано в примере 1, только длительность помола увеличивают до 5 часов.

Стадии распылительной сушки, формования и спекания керамической заготовки осуществляют так же, как описано в примере 1.

Пример 4 (сравнительный)

Раствор азотнокислого циркония готовят так же, как описано в примере 1, только разбавляют до концентрации 250 г/дм^3 в пересчете на диоксид циркония.

Далее в раствор при перемешивании вводят $14,5 \text{ см}^3$ концентрированной серной кислоты (плотность $1,825 \text{ г/см}^3$) с последующим нагреванием до 60°C в течение 80 минут с получением суспензии основного сульфата циркония. При этом мольное соотношение SO_4^{2-}/Zr^{4+} составляет 0,3.

Раствор азотнокислого иттрия готовили путем растворения 4,7 г порошка оксида иттрия с содержанием Y_2O_3 95 мас. % в 5 см^3 азотной кислоты с плотностью $1,4 \text{ г/см}^3$.

Растворение ведут с добавлением 20 см^3 дистиллированной воды для обеспечения возможности перемешивания и при нагреве до температуры от 40 до 80°C . Затем раствор азотнокислого иттрия охлаждают и количественно переносят в суспензию основного сульфата циркония при перемешивании.

Смешение полученной смеси с водным раствором аммиака, фильтрацию полученной после осаждения суспензии, промывку и репульпацию осадка проводят так же, как описано в примере 1.

Нагрев суспензии после промывки осадка осуществляют в реакторе из нержавеющей стали до 130°C с выдержкой 1 час, затем суспензию охлаждают. Охлажденную суспензию фильтруют, осадок сушат при 120°C , а затем обжигают при 1100°C для получения порошка частично стабилизированного диоксида циркония.

Помол полученного порошка проводят так же, как описано в примере 1, только длительность помола увеличивают до 6 часов.

Стадии сушки суспензии после помола, формования и спекания керамической заготовки осуществляют так же, как описано в примере 1.

Пример 5 (сравнительный)

Индивидуальные растворы солянокислых циркония и иттрия готовят так же, как описано в примере 2, только раствор $ZrOCl_2$ разбавляют до концентрации 150 г/дм^3 в

пересчете на диоксид циркония.

Формирование суспензии основного сульфата циркония проводят так же, как описано в примере 1, только нагрев суспензии после введения сульфатирующего агента осуществляют при 40°C в течение 30 минут

5 Затем охлажденный после растворения раствор азотнокислого иттрия количественно переносят в суспензию основного сульфата циркония при перемешивании.

Далее полученную суспензию приливают к 246 см³ водного раствора аммиака с концентрацией 25 мас. %.

10 Полученную после осаждения суспензию фильтруют на нутч-филт্রে и промывают осадок водным раствором аммиака с концентрацией 0,1 мас. % до достижения концентрации хлорид-ионов в фильтрате 0,1 моль/дм³, далее осадок репульпируют в водном растворе аммиака с концентрацией 0,1 мас. %.

15 Нагрев суспензии после промывки осадка осуществляют в реакторе из нержавеющей стали до 120°C с выдержкой 1 час, затем суспензию охлаждают. Охлажденную суспензию фильтруют, осадок сушат при 120°C, а затем обжигают при 1000°C для получения порошка частично стабилизированного диоксида циркония.

Помол полученного порошка проводят так же, как описано в примере 1, только длительность помола увеличивают до 8 часов.

20 Стадии распылительной сушки, формования и спекания керамической заготовки осуществляют так же, как описано в примере 1.

Пример 6 (сравнительный)

25 Стадии приготовления раствора азотнокислого циркония и формирования суспензии основного сульфата циркония осуществляли так же, как описано в примере 1, только нагрев после введения серной кислоты проводили при 70°C в течение 80 минут.

Раствор азотнокислого иттрия готовили путем растворения 5,2 г порошка оксида иттрия с содержанием Y₂O₃ 95 мас. % в 4 см³ азотной кислоты с плотностью 1,4 г/см³.

30 Растворение ведут с добавлением 20 см³ дистиллированной воды для обеспечения возможности перемешивания и при нагреве до температуры от 40 до 80°C. Затем раствор азотнокислого иттрия охлаждают и количественно переносят в суспензию основного сульфата циркония при перемешивании.

35 Смешение полученной смеси с водным раствором аммиака, фильтрация полученной после осаждения суспензии, промывку и репульпацию осадка проводят так же, как описано в примере 1.

Нагрев суспензии после промывки осадка осуществляют в реакторе из нержавеющей стали до 80°C с выдержкой 12 часов, затем суспензию охлаждают. Охлажденную суспензию фильтруют, осадок сушат при 120°C, а затем обжигают при 750°C для получения порошка частично стабилизированного диоксида циркония.

40 Помол полученного порошка проводят так же, как описано в примере 1, только длительность помола увеличивают до 8 часов.

Стадии распылительной сушки, формования и спекания керамической заготовки осуществляют так же, как описано в примере 1.

Пример 7 (сравнительный)

45 Стадии приготовления индивидуальных растворов азотнокислых циркония и иттрия, формирования суспензии основного сульфата циркония и введение в полученную суспензию раствора азотнокислого иттрия осуществляли так же, как описано в примере 6.

Далее к полученной смеси приливают 246 см³ водного раствора аммиака с концентрацией 25 мас. %.

Фильтрацию полученной после осаждения суспензии, промывку, репульпацию осадка и нагрев суспензии после промывки проводят так же, как описано в примере 1.

Охлажденную суспензию фильтруют, осадок сушат при 120°C, а затем обжигают при 1100°C для получения порошка частично стабилизированного диоксида циркония.

Помол полученного порошка проводят так же, как описано в примере 1, только без добавления оксида алюминия и длительность помола снижают до 1 часа.

Стадии распылительной сушки, формования и спекания керамической заготовки осуществляют так же, как описано в примере 1.

Пример 8 (сравнительный)

Синтез порошка ведут так же, как и описано в примере 1, однако на стадии приготовления суспензии основного сульфата циркония вводят 48 см³ концентрированной серной кислоты (плотность 1,825 г/см³). При этом мольное соотношение SO₄²⁻/Zr⁴⁺ составляет 1. Осаждение, промывку, сушку, обжиг, помол и распылительную сушку проводят так же, как описано в примере 1.

Таким образом, способ получения порошков диоксида циркония, согласно настоящему изобретению, позволяет получить пресс-порошок на основе диоксида циркония для изготовления высокоплотной керамики с плотностью не менее 5,95 г/см³.

Таблица 1

Образец	Массовая доля оксида иттрия, мас. %	Температура обжига порошка, °C	Площадь удельной поверхности, м ² /г	Средний массовый диаметр частиц после помола, мкм	Плотность керамики, г/см ³	Предел прочности, МПа
Пример 1	5,15	1000	26,8	0,7	5,99	770
Пример 2	5,15	1100	15,1	0,8	5,98	790
Пример 3	5,05	900	41,0	0,7	5,99	760
Пример 4 (сравнительный)	4,50	1100	12,5	0,9	5,80	520
Пример 5 (сравнительный)	5,15	1000	18,6	1,4	5,65	430
Пример 6 (сравнительный)	4,90	750	63,0	0,8	5,52	340
Пример 7 (сравнительный)	4,90	1100	11,9	1,7	5,23	230
Пример 8 (сравнительный)	5,15	1000	19,8	1,8	5,76	290

Результаты измерения среднемассового диаметра частиц после помола и площади удельной поверхности пресс-порошков, а также плотности и предела прочности керамических образцов, полученных по различным примерам.

(57) Формула изобретения

Способ получения порошков диоксида циркония, стабилизированного иттрием, включающий стадии приготовления индивидуальных растворов солей циркония и иттрия, формирования основного сульфата циркония методом термогидролиза путем смешивания исходных растворов соли циркония и сульфатизирующего агента при комнатной температуре, совместного осаждения гидроксидов циркония и иттрия, промывки осадка, нагрева суспензии, фильтрации, сушки и обжига осадка, совместного помола полученного порошка с добавкой 0,1 до 0,3 мас. % оксида алюминия и гранулирования порошка, отличающийся тем, что стадию термогидролиза проводят

в присутствии сульфат-ионов с образованием основного сульфата циркония при мольном соотношении $\text{SO}_4^{2-}/\text{Zr}^{4+}$ от 0,4 до 0,6 с дальнейшим нагревом до температуры от 60 до 70°C с выдержкой от 30 до 90 мин, добавлением раствора соли иттрия к полученному на предыдущей стадии основному сульфату циркония, причем раствор соли иттрия вводят в количестве от 4,7 мас.% до 5,6 мас.% в пересчете на оксид иттрия от суммы масс оксидов циркония и иттрия, проводят совместное осаждение гидроксидов водным раствором аммиака путем смешивания указанной выше смеси и раствора аммиака в реакторе при поддержании постоянного значения pH в реакционном объеме на уровне от 7,5 до 8,5, промывку осадка гидроксидов металлов до концентрации хлорид- или нитрат-ионов не более 0,01 моль/дм³, нагрев суспензии при температуре от 100°C до 130°C с выдержкой до 12 ч, сушку и обжиг полученного осадка при температуре от 900°C до 1100°C, совместный помол полученного порошка с добавкой оксида алюминия от 0,1 до 0,3 мас.% в течение не менее 4 ч, гранулирование порошка методом распылительной сушки.

20

25

30

35

40

45