



УКРАЇНА

(19) UA (11) 35256 (13) U  
(51) МПК (2006)  
C04B 35/18МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІОПИС  
ДО ПАТЕНТУ  
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під  
відповідальність  
власника  
патенту

## (54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ КЕРАМІЧНОГО ПОРОШКУ МУЛІТОЦИРКОНІЄВОГО СКЛАДУ

1

2

(21) u200804394

(22) 07.04.2008

(24) 10.09.2008

(46) 10.09.2008, Бюл.№ 17, 2008 р.

(72) ШУБА ІРИНА ВОЛОДИМИРІВНА, UA, СКО-  
РОДУМОВА ОЛЬГА БОРИСІВНА, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA(57) Спосіб одержання керамічного порошку мулі-  
тоцирконієвого складу, що включає гідроліз алкок-

сисилану в присутності кислотного каталізатора, змішування продукту гідролізу з носіями іонів металів і термообробку гідролізату, який **відрізняється** тим, що частину іонів  $Al^{3+}$  вводять у вигляді водорозчинної солі, а решту - у вигляді золю суміші гідроксидів алюмінію і цирконію, який одержано взаємодією розчину оксинітрату цирконію і пудри алюмінію та наступним змішуванням носіїв іонів металів з гідролізованим алкоксисиланом.

Корисна модель відноситься до галузі хімічних технологій, зокрема до одержання керамічних порошків та матеріалів на їх основі.

Відомий спосіб [1] одержання композиційного матеріалу муліт/диоксид цирконію у тетрагональній модифікації за яким, здійснюється спікання порошків муліту та промислового диоксиду цирконію ( $ZrO_2$ -2Y) протягом 3 годин при  $1450^\circ C$  на повітрі.

Недоліком способу являється необхідність використання високотемпературної обробки та довготривалого помелу для одержання матеріалу заданого фазового і дисперсного складу.

Спосіб [2] одержання композиційного матеріалу мулітоцирконієвого складу являє собою багато-стадійний процес: синтез окремо золів  $AlOON$  і  $SiO_2$  з наступним їх перемішуванням та дегідратацією при  $500^\circ C$  для одержання аморфного порошку, у який додають диоксид цирконію та спікають при  $1550$ - $1600^\circ C$ .

Недоліком даного способу є необхідність здійснення багатоступневих температурних обробок та висока температура спікання ( $1550$ - $1600^\circ C$ ), а також те, що зазначеним способом важко досягти високого ступеню гомогенності компонентів.

Існує спосіб [3] одержання композиційного мулітоцирконієвого матеріалу високого ступеню чистоти, який включає співсаджання у системі водних розчинів  $Al(NO_3)_3$  та  $ZrOCl_2$ , подальше додавання колоїдного  $SiO_2$  та термообробку одержаного осаду при температурі  $1250^\circ C$ .

Недоліком зазначеного способу являється необхідність використання лугів у якості осаджувача і

ускладнення процесу промивкою та фільтрацією осаду.

Найбільш близький за технічною сутністю і купністю суттєвих ознак до технічного рішення, що заявляється, є спосіб [4] одержання порошку у системі  $Al_2O_3$  -  $SiO_2$  -  $ZrO_2$ , що включає змішування оксинітрату цирконію з пудрою алюмінію і гідролізованим етилсилікатом-32 та наступну термообробку при температурі  $1000^\circ C$ .

Даний спосіб одержання керамічних наповнювачів у системі  $Al_2O_3$  -  $SiO_2$  -  $ZrO_2$  найбільш близький по технічному рішенню.

Недоліком способу є неможливість введення металічного алюмінію у достатній кількості для синтезу наповнювача заданого фазового складу (муліт/диоксид цирконію у тетрагональній модифікації).

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу одержання керамічного порошку мулітоцирконієвого складу після термообробки, шляхом змішування пудри алюмінію та оксинітрату цирконію для одержання золю відповідних гідроксидів, і подальше їх перемішування з гідролізованим етилсилікатом-32 та розчином нітрату алюмінію. Порошок після термообробки при  $1100^\circ C$  представляє собою матрицю мулітового складу з розподіленим по об'єму диоксидом цирконію у тетрагональній модифікації.

Поставлена задача розробки способу одержання керамічного порошку мулітоцирконієвого складу досягається тим, що включає гідроліз алкоксисилану в присутності кислотного каталізатору, змішування продукту гідролізу з носіями іонів металів і термообробку гідролізату, згідно корисної

(13) U

(11) 35256

(19) UA

моделі, частина іонів  $Al^{3+}$  вводиться у вигляді водорозчинної солі та решта у вигляді золю суміші гідроксидів алюмінію і цирконію, який одержано взаємодією розчину оксинітрату цирконію і пудри алюмінію та наступним - змішуванням носіїв іонів металів з гідролізованим алкоксисиланом.

Співвідношення компонентів, мас. %:

пудра алюмінію	0,4-0,5
оксинітрат цирконію	37,0-37,5
золь етилсилікату - 32	16,0-16,5
нітрат алюмінію	решта

Потім одержані гелі термообробляють при температурі  $1100^{\circ}C$  та одержують порошок з фазовим складом муліт і  $ZrO_2$  в тетрагональній модифікації.

Технічний результат досягається тим, що при перемішуванні розчину оксинітрату цирконію та пудри алюмінію спостерігається процес утворення золю гідроксидів алюмінію та цирконію. Гідроксиди одержані взаємодією пудри алюмінію та розчину оксинітрату цирконію представлені у вигляді міцел:

Міцели гідроксидів алюмінію та цирконію виступають в ролі центрів кристалізації, що обумовлює синтез заданих фаз (муліт та діоксид цирконію в тетрагональній модифікації) при значно нижчих температурах термообробки. Високий ступінь гомогенності золь-гель композиції досягається за рахунок того, що центри кристалізації (міцели гідроксидів цирконію та алюмінію), маючи негативний заряд, просторово орієнтуються відносно міцел полікремнієвої кислоти золю гідролізованого етилсилікату. Нітрат алюмінію вводиться у золь-гель композицію для забезпечення необхідної кількості  $Al_2O_3$  який взаємодіє з аморфним  $SiO_2$  та при термообробці відбувається кристалізація муліту. При старінні гелю відбуваються процеси комплексного міцелутворення та гелеутворення, які супроводжуються реакціями оляції та оксоляції, що призводить до утворення оксо-груп, здатних реагувати з поверхневими силанольними групами кремнієвої кислоти та утворювати у достатній мірі однорідний гель, що характеризується вмістом колоїдних частинок декількох фаз приблизно одного розміру, форми та орієнтації один відносно одного.

При одержанні порошку мулітоцирконієвого складу способом, що заявляється, істотну роль відіграють параметри термообробки (температура випалу, швидкість підйому температури, тривалість ізотермічної витримки), керуючи якими можна синтезувати наповнювач необхідного якісного і кількісного фазового складу.

Використання даних прийомів дозволяє:

- одержувати керамічні порошки з заданим фазовим складом;

- досягти рівномірного розподілу реагентів по об'єму гідролізату;

- керувати процесами поліконденсації та полімерізації для попередження утворення фаз домішок, які впливають на властивості порошку;

- отримати після випалу порошок, що включає "м'які" агломерати, які при короткочасному помелі (до 5 хвилин) легко руйнуються;

- отримати керамічні порошки високого ступеню чистоти;

Приклад.

Для виготовлення порошків мулітоцирконієвого складу за запропонованим способом використовували розчин солі оксинітрату цирконію (густина розчину  $1,05g/cm^3$ ) та пудру алюмінію, етилсилікат марки-32, каталізатор азотної кислоти, дистильовану воду та розчин нітрату алюмінію (густина розчину  $1,28g/cm^3$ ). На відміну від прототипу наповнювачі синтезували наступним чином. Готували золь гідроксидів алюмінію та цирконію шляхом безперервного перемішування протягом п'яти годин розчину оксинітрату цирконію та пудри алюмінію. Окремо одержували золь етилсилікату 32 в присутності кислотного каталізатору (азотної кислоти). У свіжеприготовлений золь етилсилікату вводили при постійному перемішуванні "свіжий" золь гідроксидів алюмінію та цирконію. Після перемішування золь етилсилікату та гідроксидів протягом 15 хвилин додали розчин нітрату алюмінію та перемішували ще протягом 30 хвилин. Одержаний золь залишали на 2 - 5 днів для гелеутворення, в процесі якого поступово відбувалося утворення жорсткої сітки гелю за рахунок видалення інтерміцелярної рідини та дії ван-дер-ваальсових сил на структурні одиниці гелю. Термообробку одержаних гелів проводили при температурі  $1100^{\circ}C$  зі швидкістю підйому температури  $2^{\circ}C/xв$  та витримкою при максимальній температурі протягом 2 годин, що забезпечило синтез порошку представленого мулітовою матрицею з розподіленням по об'єму  $ZrO_2$  у тетрагональній модифікації. Синтезований матеріал являє собою «м'які» агломерати, які при короткочасному помелі (протягом 10 хвилин) руйнуються, утворюючи порошок заданої дисперсності.

Технологічні параметри способу одержання керамічного наповнювача у порівнянні з прототипом наведено у таблиці.

Таблиця

Об'єкт	Показники, що порівнюються			
	Носій $Al_2O_3$	Швидкість підйому температури, $^{\circ}C/xв$	Температура випалу, $^{\circ}C$	Фазовий склад порошку
Прототип	пудра Al	10	1000	Ренгеноаморфна матриця (кремнеземистого складу) з розподіленням по об'єму діоксидом цирконію у тетрагональній модифікації
Спосіб, що заявляється	пудра Al розчин $AlCl_3$	2	1100	Муліт/діоксид цирконію тетрагональній модифікації

Як виходить із таблиці, запропонований спосіб одержання керамічного наповнювача дозволяє:

синтезувати наповнювач фазо'вого складу муліт/діоксид цирконію без присутності супутніх фаз; діоксид цирконію при термообробці кристалізується у тетрагональній модифікації без додавання стабілізаторів;

Запропонований спосіб одержання порошку мулітоцирконієвого складу невідомий із джерел вітчизняної та іноземної літератури, що свідчить про відповідність критерію новизни способу, який заявляється.

Порошки, які одержано способом, що заявляється, можна застосовувати у якості наповнювачів для полімерних матриць, зокрема стоматологічних пластмас, а  $t - ZrO_2$  виступатиме у ролі рентгеновідтіняючої складової, що у сукупності переваг забезпечить економічний та соціальний ефекти.

Література:

1. Imose Masayuki, Ohta Akihiro, Takano Yoshinaka, Yoshinaka Masaru, Hirota Ken, Yamaguchi Osamu. Low-temperature sintering of mullite/yttria-doped zirconia composites in the mullite-rich region// J. Amer. Ceram. Soc. - 1998. - 81. - N 4. - P.1050-1052.

2. Yuan Q.M., Tan J.Q. Processing and microstructure of mullite-zirconia composites prepared from sol-gel powders// J. Amer. Ceram. Soc. - 1986. - 69. - N 3. - P.268-269.

3. Чепик Л.Ф., Торицын А.Ю., Мащенко Т.С., Трошина Е.П. Получение ультрадисперсных порошков в системе  $ZrO_2 - Al_2O_3 - SiO_2$  и изучение их свойств// Тезисы докладов научно-практической конференции "Проблемы ультрадисперсного состояния", Санкт-Петербург, 1999.

4. Патент України №27899, МПК<sup>7</sup> C04B 35/18 Спосіб одержання керамічного порошку// Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут». Заявка №U200703741, опубл. 26.11.2007 бюл. №19.