



УКРАЇНА

(19) UA (11) 27899 (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

1

2

(21) u200703741

(22) 04.04.2007

(24) 26.11.2007

(72) ГОРОДНІЧЕВА ІРИНА ВОЛОДИМИРІВНА, UA,  
СКОРОДУМОВА ОЛЬГА БОРИСІВНА, UA(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ", UA

(56)

(57) Спосіб одержання керамічного порошку, що  
включає гідроліз алкоксисилану в присутностікислотного каталізатора, змішування продукту  
гідролізу з носіями іонів металів і термообробку  
гідролізату, який **відрізняється** тим, що як носії  
ZrO<sub>2</sub> і Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> використовують гідроксиди відповідних  
металів, які одержані взаємодією розчину  
оксинітрату цирконію і пудри алюмінію, та  
наступне змішування продуктів синтезу 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 мулітоцирконієвого складу являє собою багатостадійний процес. Одержання золів AlOON і SiO<sub>2</sub> з наступним їх перемішуванням та дегідратацією при 500°C для одержання аморфного порошку, у який додають діоксид цирконію та спікають при 1550-1600°C.

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

Існує спосіб [2] одержання композиційного мулітоцирконієвого матеріалу із гелю, який включає змішування хлориду цирконію, ізопропоксиду алюмінію, тетраетоксиду кремнію, одержання гелю та наступну термообробку гелю при температурі вище 1300°C.

Недоліком зазначеного способу є висока температура випалу (1300°C), яка необхідна для одержання фази.

Спосіб [3] одержання ультрадисперсних порошків у системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, що включає змішування неорганічних солей алюмінію і цирконію та тетраетоксисилану, синтез розчинів-золів складових частин системи ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-3Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-2SiO<sub>2</sub> та наступне переведення їх в гідрогелі дегідратацією при висушуванні до стану ксерогеля і термообробку при 1000°C. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> виступає в ролі стабілізатора.

Недоліком способу є те, що для отримання матеріалу з заданим фазовим складом мулліт - ZrO<sub>2</sub> виникає потреба введення стабілізатору у вигляді Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для запобігання модифікаційних переходів та одержання після термообробки ZrO<sub>2</sub> в тетрагональній модифікації, тому що у вказаному матеріалі діоксид цирконію кристалізується у кубічній та моноклінних модифікаціях.

Найбільш близький за технічною сутністю і сукупністю суттєвих ознак до технічного рішення, що заявляється, є спосіб [4] одержання керамічного наповнювача у системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>, що включає введення в золь етилсилікату-40 по черзі розчини солей хлориду алюмінію та оксихлориду цирконію відповідно з подальшою термообробкою гелю при 1100°C.

Даний спосіб одержання керамічних наповнювачів у системі Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> найбільш близький по технічному рішенню.

Недоліком способу є значна усадка гелю при термообробці, що обумовлює необхідність використовувати великі робочі водні об'єми.

В основу корисної моделі поставлено задачу розробки способу одержання керамічного порошку заданого фазового складу та зменшення водного об'єму робочої суміші, яку термообробляють шляхом змішування розчину оксинітрату цирконію з пудрою алюмінію та гідролізованим етилсилікатом-32, який після термообробки при 1000°C представляє собою рентгеноаморфну матрицю з диспергованим по об'єму діоксидом цирконію у тетрагональній модифікації.

(13) U

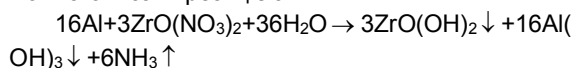
(11) 27899

(19) UA

Поставлена задача розробки способу одержання керамічного порошку досягається тим, що включає гідроліз алкоксисилану в присутності кислотного каталізатору, змішування продукту гідролізу з носіями іонів металів і термообробку гідролізату, згідно корисної моделі, у якості носіїв  $ZrO_2$  і  $Al_2O_3$  виступають гідроксиди відповідних металів, які одержано взаємодією розчину оксинітрату цирконію і пудри алюмінію та наступне змішування продуктів синтезу з гідролізованим алкоксисиланом.

Потім одержані гелі термообробляють при температурі  $1000^\circ C$  та одержують керамічний наповнювач з фазовим складом рентгеноаморфна матриця та  $ZrO_2$  в тетрагональній модифікації.

Технічний результат досягається тим, що при перемішуванні розчину оксинітрату цирконію та пудри алюмінію спостерігається процес утворення зольо гідроксидів алюмінію та цирконію, який можна описати реакцією



Міцели гідроксидів алюмінію та цирконію вбудовуються у пористі просторової сітки гелю  $SiO_2$ , за рахунок чого досягається високий ступінь гомогенності золь-гель композиції. При старінні гелю відбуваються процеси комплексного міцелоутворення та гелеутворення, які супроводжуються реакціями оляції та оксоляції, що призводить до утворення оксо-груп  $\equiv Zr-O-Zr \equiv$  та  $>Al-O-Al<$ , 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 матеріалу заданого фазового 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:

- досягти рівномірного розподілу реагентів по об'єму гідролізату;
- одержувати керамічні наповнювачі з заданим фазовим складом;
- керувати процесами поліконденсації та полімеризації для попередження утворення фаз домішок, які впливають на властивості порошку;
- проводити синтез керамічних наповнювачів у системі  $Al_2O_3-SiO_2-ZrO_2$  при значно нижчих температурах;
- отримати після випалу порошок, що включає "м'які" агломерати, які при короткочасному помелі (до 30 хвилин) легко руйнуються;
- отримати керамічні порошки високого ступеню чистоти;
- зменшити енерговитрати.

Приклад

Для виготовлення порошоків за запропонованим способом використовували розчин солі оксинітрату цирконію (густина розчину  $1,05 \text{ г/см}^3$ ) та пудру алюмінію, етилсилікат марки-32, каталізатор азотної кислоти та дистильовану

воду. 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. Одержаний золь залишали на 7-14 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  $1000^\circ C$  зі швидкістю підйому температури  $10^\circ C/\text{хв.}$  та витримкою при максимальній температурі протягом 2 годин, що забезпечило синтез композиційного матеріалу представленого рентгеноаморфною матрицею з диспергованим по об'єму  $ZrO_2$  у тетрагональній модифікації. Синтезований матеріал являє собою «м'які» агломерати, які при короткочасному помелі (протягом 30 хвилин) руйнуються, утворюючи порошок заданої дисперсності. При цьому усадка гелю при термообробці складала 23%, що істотно зменшує водні об'єми, які у подальшому підлягають випалу.

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

Об'єкт	Показники, що порівнюються		
	Носій $Al_2O_3$	Швидкість підйому температури, $^\circ C/\text{хв.}$	Температура випалу
Прототип	розчин $AlCl_3$	2	1100
Спосіб, що заявляється	пудра Al	10	1000

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

- знизити витрати маси (усадку) при термообробці до 23%;
- проводити випал гелю при температурі  $1000^\circ C$  нижчій за температуру обробки прототипу;
- зменшити енерговитрати за рахунок скорочення тривалості термообробки.

Запропонований спосіб одержання керамічного наповнювача 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. Yuan Q.M., Tan J.Q. Processing and microstructure of mullite-zirconia composites prepared from sol-gel powders //J. Amer. Ceram. Soc.-1986.-69.- №3.- P.268-269.
2. Low I.M., McPherson R. Crystallization of gel-derived mullite-zirconia composites //J. Mater. Sci.-1989.-24, №3.- P.951-958.
3. Чепик Л.Ф., Торицын А.Ю., Машенко 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. Гарбух А.М., Скородумова О.Б., Семченко Г.Д., Вернигора К.П. Синтез ультратонких порошков мулитоциркониевого состава золь-гель методом //Стекло и керамика. - 1996. - №1/2. -С.27-29.