



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **51986** (13) **U**
(51) МПК (2009)
C01G 25/00

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) СПОСІБ ОДЕРЖАННЯ НАНОКРИСТАЛІЧНОГО ПОРОШКУ ДІОКСИДУ ЦИРКОНІЮ МОНОКЛИННОЇ МОДИФІКАЦІЇ

1

2

(21) u201001160

(22) 04.02.2010

(24) 10.08.2010

(46) 10.08.2010, Бюл.№ 15, 2010 р.

(72) ШЕВЧЕНКО ОЛЕКСІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ,
ЛАШНЕВА ВАЛЕНТИНА ВАСИЛІВНА, ДУДНІК
ОЛЕНА ВІКТОРІВНА, РУБАН ОЛЕКСІЙ КОСТЯН-
ТИНОВИЧ, ФІЛІППОВ МИКОЛА ІГОРОВИЧ

(73) ІНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРІАЛОЗНАВСТВА
ІМ. І.М. ФРАНЦЕВИЧА НАН УКРАЇНИ

(57) Спосіб одержання нанокристалічного порошку діоксиду цирконію моноклінної модифікації, що включає взаємодію азотнокислого розчину цирконію та аміаку з подальшим відмиванням осаду,

його сушіння та термопарову обробку в автоклаві протягом 2-10 год. при тиску 6-10 атм, який **відрізняється** тим, що термопаровій обробці при температурі 170-220 °С піддають водний розчин оксихлориду цирконію, який одержують з водного розчину $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ доведенням його до кипіння та відстоювання не менше 20 год. при температурі не вище 10 °С, а отриманий після термопарової обробки осад промивають спочатку розчином соляної кислоти ($pH < 2$), а потім дистильованою водою ($pH > 7$) та висушують при кімнатній температурі в азеотропній суміші з ізопропіловим спиртом.

Корисна модель відноситься до технології керамічних матеріалів, зокрема до способів виробництва керамічного нанокристалічного порошку діоксиду цирконію моноклінної модифікації ($M-ZrO_2$), який може бути використаний при виготовленні керамічних матеріалів різного призначення: конструкційного, функціонального, медичного та ін.

Відомий спосіб одержання ультрадисперсного (нано-) порошку діоксиду цирконію методом термічного розкладу в низькотемпературній плазмі (плазмохімічний метод). Процес включає в себе розпилення водного розчину солі цирконію крізь низькотемпературну плазму дугового розряду, де капля розчину за час порядку 10^{-3} с перетворюється в частинку порошку, яка нагрівається за той же час до температури, що перевищує 1000°С, з наступним охолодженням за час 10^{-2} с до температури близько декількох сотен градусів, а потім до кімнатної температури. Частинки плазмохімічних порошків уявляють собою сфери, їхні уламки, плівки і мають розміри від 10 до 100-200 нм і більше.

Основні недоліки такого способу - широкий розподіл частинок за розмірами та наявність досить великих (до 1-5 мкм) частинок (тобто низька селективність процесу), а також високий вміст небажаних домішок [Ларин В.К., Кондаков В.М., Малый Е.Н., Матюха В.А., Дедов Н.В., Кутявин Э.М., Сеников Ю.Н., Степанов И.А., Иванов Ю.Ф. Плазмохимический способ получения ультрадисперсных

(нано-) порошков оксидов металлов и перспективные направления их применения // Ж. «Известия вузов. Цветная металлургия». - 2003. - № 5].

Найбільш близьким по суті та результату, який досягається, до запропонованого технічного рішення є спосіб, що включає термопарову обробку в автоклаві на протязі 2-10 год при температурі 150-175°С і тиску 6-10 атм діоксиду цирконію, отриманого при взаємодії азотнокислого розчину цирконію та аміаку з подальшим відмиванням осаду та його сушінням [Чертов В.М., Маковская Т.Ф., Кагановский В.А. Способ получения моноклинного диоксида циркония. А.С. СССР № 1370079 кл. C01G 25/02, 1985, опубл. 30.01.88. Бюл. № 4].

Недоліком цього способу є недостатня монодисперсність одержаного порошку та високий вміст небажаних домішок. Це пов'язано з тим, що не забезпечується повне виведення адсорбованої та кристалізаційної води з осаду, яке обумовлює агрегацію частинок при сушінні осаду, а небажані домішки, що містяться в вихідному розчині солі цирконію, не контролюються при співосажденні і не вимиваються.

Тому відомий спосіб не забезпечує отримання високочистого монодисперсного нанокристалічного порошку діоксиду цирконію моноклінної модифікації.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення хімічної чистоти і монодисперсності нанокристалічного порошку діоксиду цирконію мо-

(19) **UA** (11) **51986** (13) **U**

ноклинної модифікації, в якому за рахунок очищення певним способом діоксиду цирконію, що одержують в результаті термопарової обробки очищеного певним способом водного розчину солі цирконію, наприклад оксихлориду цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, підвищується хімічна чистота та монодисперсність порошку діоксиду цирконію моноклінової модифікації.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб одержання моноклінного діоксиду цирконію, який включає термопарову обробку в автоклаві на протязі 2-10 год при тиску 6-10 атм діоксиду цирконію, отриманого при взаємодії азотнокислого розчину цирконію та аміаку, згідно з корисною моделлю діоксид цирконію одержують в результаті термопарової обробки при температурі 170-220°C водного розчину оксихлориду цирконію, який отримують при розчиненні в воді оксихлориду цирконію $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ доведенням його до кипіння з наступним відстоюванням не менше 20 год при температурі не вище 10°C і відділенням від нерозчинних домішок, що випадають при цьому в осад, а отриманий після термопарової обробки порошок діоксиду цирконію промивають спочатку розчином соляної кислоти ($pH < 2$), а потім дистильованою водою ($pH > 7$) та висушують в азеотропній суміші з ізопропиловим спиртом.

Відділення водного розчину оксихлориду цирконію перед термопаровою обробкою від нерозчинних домішок, що випадають в осад при відстоюванні розчину оксихлориду цирконію, попередньо доведеного до кипіння, на протязі не менш 20 год при температурі не вище 10°C, дозволяє зменшити присутність в готовому порошку домішок SiO_2 , Al_2O_3 , Cr_2O_3 , Na_2O , Fe_2O_3 , CaO та ін. А промивання отриманого в результаті високотемпературного гідролізу осаду діоксиду цирконію спочатку розчином соляної кислоти ($pH < 2$), а потім дистильованою водою ($pH > 7$) дозволяє очистити порошок від розчинних домішок (іонів Fe^{+3} , Al^{+3} , Cr^{+3} , Na^+ та ін.).

Остаточне осушення одержаного після гідротермальної обробки порошку діоксиду цирконію в азеотропній суміші з ізопропиловим спиртом дозволяє вивести домішки H_2O з нього. Це запобігає утворенню агломератів, зменшує інтервал розподілу частинок за розмірами і підвищує монодисперсність готового порошку.

Таким чином, забезпечується висока хімічна чистота і монодисперсність нанокристалічного моноклінного діоксиду цирконію.

Для одержання порошку способом, що заявляється, використовуються наступні реактиви:

- цирконій (IV) оксихлорид, 8-водний, хч ТУ 6-09-3677-74 «Цирконий оксихлорид 8-водний»;
- вода дистильована ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия»;
- ізопропиловий спирт;
- кислота соляна ГОСТ 3118 «Кислота соляная. Технические условия».

Для реалізації способу, що заявляється використовуються стандартне устаткування:

- ваги загального призначення з границею зважування до 10 кг 3 класу точності ГОСТ 24104 «Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия»;

- ваги лабораторні аналітичні з границею зважування до 200 г 2 класу ГОСТ 24104 «Весы лабораторные общего назначения и образцовые. Общие технические условия»;

- скляна відкрита ємність циліндричної форми з вогнетривкого скла об'ємом 15 л;

- мішалка пропелерна;

- паперові фільтри «жовта стрічка» ГОСТ 12026-92 «Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия»;

- скляна відкрита ємність циліндричної форми обсягом 10 л;

- скляна відкрита ємність циліндричної форми обсягом 3 л;

- кругла скляна колба ємністю 1 л;

- рН-метр типу рН-673;

- циліндр мірний місткістю 2 л 2 класу точності ГОСТ 1770-74 «Посуда мерная лабораторная стеклянная, цилиндры, мензурки, колбы, пробирки»;

- автоклав лабораторний ємністю 2 л;

- електрична піч опору, що забезпечує нагрівання до температури 300°C;

- холодильна камера;

- шафа сушильна, що забезпечує нагрівання до температури 300°C.

Хімічний аналіз на вміст основної речовини (ZrO_2) в одержаному порошку проводили за відомою методикою [Книпович Ю.Н., Марчевский Ю.В. Анализ минерального сырья. Изд. второе. Ленинград: Госуд. научно-технич. из-до хим. л-ры. - 1956. - 1055 с.].

Вміст домішок визначали методом атомно-адсорбційної спектроскопії.

Рентгенофазовий аналіз проводили на дифрактометрі ДРОН-3М (SiK_α -випромінювання).

Розмір частинок визначали методом просвічуочної мікроскопії.

Величину питомої поверхні (S) визначали методом низькотемпературної адсорбції та теплової десорбції азоту (БЕТ)

Приклад 1

У скляну відкриту ємність циліндричної форми з вогнетривкого скла об'ємом 15 л відміряють за допомогою мірного циліндра місткістю 2 л 8 л дистильованої води, ставлять на електропіч, доводять до кипіння та при постійному перемішуванні за допомогою пропелерної мішалки порціями завантажують 2,1 кг оксихлориду цирконію. Перемішування здійснюють до повного розчинення оксихлориду цирконію, після чого електропіч і мішалку відключають.

Розчин оксихлориду цирконію охолоджують до кімнатної температури та фільтрують через паперовий фільтр «жовта стрічка» ГОСТ 12026-92 «Бумага фильтровальная лабораторная. Технические условия» від механічних домішок, після чого поміщають у холодильну камеру для відстоювання 20 год при температурі 10°C, в процесі якого утворюється осад із нерозчинних домішок та інших нерозчинних вкраплень. Обережно відділяють розчин від осаду.

У круглу скляну колбу ємністю 1 л заливають очищений розчин оксихлориду цирконію в кількості 1 л. Колбу поміщають в автоклав, який герметизують і поміщають у шафу сушильну. Процес здійс-

нюють при температурі 170°C на протязі 6 год, після чого нагрів сушильної шафи відключають і автоклав охолоджують разом із шафою. Після завершення процесу охолодження автоклав виймають із сушильної шафи, розгерметизують і дістають колбу із суспензією, що утворилася. Суспензію виливають у скляну відкриту ємність

циліндричної форми місткістю 10л і відстоюють до утворення осаду, після чого прозорий матковий розчин зливають, а осад відмивають спочатку соляною кислотою (pH<2), а потім дистильованою водою (pH>7) і сушать при кімнатній температурі в азеотропній суміші з ізопропиловим спиртом. Властивості кінцевого продукту наведені в таблиці.

Таблиця

Властивості кінцевого продукту

	Умови одержання порошків				Властивості порошків										Досягнення задачі	
	Т _{обр.} °C	Хол. відст. год/Т°С	Пром. HCl	Суш. в сум.зі сп.	Вміст домішок, % мас						Фаз. склад	S, м ² /г	Розмір агломератів, d, мкм	Розмір частинок, d, нм		
					Al	Si	Cr	Fe	Ca	Na						Ti
1	170	20/10	+	+	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	M	43,5	11	12	Да
2	200	20/10	+	+	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	M	36,28	17	15	Да
3	220	20/10	+	+	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	M	31,3	20	18	Да
4	160	20/10	+	+	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	M+A	47,65	11	10	Hi
5	230	20/10	+	+	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	M	27,78	32	24	Hi
6	170	18/10	+	+	0,007	0,006	0,006	0,005	0,005	0,005	0,002	M	43,5	11	12	Hi
7	170	20/11	+	+	0,008	0,006	0,006	0,006	0,005	0,005	0,002	M	43,5	11	12	Hi
8	170	20/10	-	+	0,003	0,004	0,004	0,004	0,003	0,003	0,001	M	43,5	11	12	Hi
9	170	20/10	+	-	0,002	0,003	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	M	43,5	42	30	Hi

Приклад 2

Виконували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що гідротермальну обробку здійснювали при температурі 200°C. Властивості кінцевого продукту наведені в таблиці.

Приклад 3

Виконували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що гідротермальну обробку здійснювали при температурі 220°C. Властивості кінцевого продукту наведені в таблиці.

Приклад 4

Виконували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що гідротермальну обробку здійснювали при температурі 160°C. Властивості кінцевого продукту наведені в таблиці.

Приклад 5

Виконували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що гідротермальну обробку здійснювали при температурі 230°C. Властивості кінцевого продукту наведені в таблиці.

В межах інтервалу температур гідротермальної обробки, що заявляється (приклади 1-3), поставлена задача досягається. При температурах гідротермальної обробки нижче інтервалу температур, що заявляється, фазовий склад порошку неоднорідний, поряд із моноклінним діоксидом цирконію спостерігається аморфна фаза (приклад 4), а при вищих температурах (приклад 5) - збільшуються розміри частинок у порошку, що погіршує якість одержаного порошку.

Приклад 6

Виконували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що гідротермальній обробці підлягав розчин оксихлориду цирконію, який відстоювали 18 год при температурі 10°C. Властивості кінцевого продукту наведені в таблиці.

У цьому випадку зміст шкідливих домішок Al, Si, Na, Fe, Ca та ін. в порошку збільшується, що погіршує якість одержаного порошку.

Приклад 7

Виконували аналогічно прикладу 1 за винят-

ком того, що гідротермальній обробці підлягав розчин оксихлориду цирконію, який відстоювали 20 год при температурі 11°C. Властивості кінцевого продукту наведені в таблиці.

У цьому випадку зміст шкідливих домішок Al, Si, Na, Fe, Ca та ін. в порошку збільшується, що погіршує якість одержаного порошку.

Приклад 8

Виконували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що осад діоксиду цирконію, який утворився в результаті гідротермальної обробки очищеного розчину оксихлориду цирконію, не промивали соляною кислотою. Властивості кінцевого продукту наведені в таблиці.

У цьому випадку зміст шкідливих домішок Fe, Al, Na та ін. в порошку збільшується, отже якість одержаного порошку погіршується.

Приклад 9

Виконували аналогічно прикладу 1 за винятком того, що промитий осад діоксиду цирконію, який утворився в результаті гідротермальної обробки, не сушили в азеотропній суміші з ізопропиловим спиртом. Властивості кінцевого продукту наведені в таблиці.

У цьому випадку збільшуються розміри і міцність агломератів, що потребує додаткового помелу і знижує якість одержаного порошку.

Таким чином, запропонований спосіб забезпечує одержання нанокристалічного монодисперсного порошку діоксиду цирконію моноклінної модифікації з підвищеною хімічною чистотою, який може використовуватися при виробництві керамічних матеріалів на основі діоксиду цирконію з підвищеними експлуатаційними властивостями, а саме функціональної кераміки (паливні елементи, сенсори, твердоелектролітні датчики), конструкційної кераміки (деталі машин, плунжери, пари тертя), інструментальної кераміки (леза), кераміки медичного призначення (кісткові імпланти, скальпелі, фільтри).

Запропонована корисна модель була викорис-

тана при виробництві керамічного матеріалу на основі діоксиду цирконію для виготовлення дослідної партії керамічних головок ендопротезів куль-

шового суглоба, які будуть використовуватися в травматології та ортопедії при ендопротезуванні суглобів.