



Patent dodatkowy
do patentu nr _____

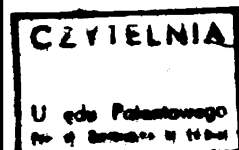
Zgłoszono: 23.03.76 (P. 188169)

Pierwszeństwo _____

Zgłoszenie ogłoszono: 24.10.77

Opis patentowy opublikowano: 30.07.1980

Int: Cl.² C04B 35/10



Twórcy wynalazku: Jerzy Raabe, Andrzej Szymański, Witold Tomassi,
Władysław Włosiński

Uprawniony z patentu: Ośrodek Naukowo-Produkcyjny Materiałów
Półprzewodnikowych, Warszawa (Polska)

Sposób wytwarzania spieku β — Al_2O_3

1

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania spieku β - Al_2O_3 , pod którym rozumie się gliniany sodu o składzie zmiennym w zakresie $\text{Na}_2\text{O} \cdot 5 - 11 \text{Al}_2\text{O}_3$. Spiek ten stosowany jest między innymi w ogniwie paliwowym jako element transportu jonów. Materiał do tego celu powinien mieć dobrą przewodność jonów i dobre własności mechaniczne. Ogniwka z przegrodami wykonanymi z czystego β - Al_2O_3 mają korzystne parametry i mniej się wyczerpują.

Znany z opisu patentowego Wielkiej Brytanii nr 1185725 sposób polega na mieszanii proszku α - Al_2O_3 z węglanem sodu z dodatkami SiO_2 i MgO . Mieszanina poddawana jest prasowaniu, wstępnemu spiekaniu w temperaturze 600°C, a następnie spiekaniu końcowemu w zasypce z tlenku glinu i węglanu sodu w temperaturze 1600°C. Gęstość tak wytworzonego spieku wynosi około 2,53 gcm⁻³, a zawartość fazy β - Al_2O_3 wynosi zaledwie 80%.

Znany jest również sposób otrzymywania spieku β - Al_2O_3 na drodze syntezy z α - Al_2O_3 i Na_2O . W sposobie tym stosowane są dwa zabiegi termiczne: wstępne spiekanie w zakresie temperatur 1200—1500°C w trakcie którego następuje synteza oraz spiekanie ostateczne w zakresie temperatur 1600—1800°C. Konieczność uciążliwego technologicznie dwustopniowego spiekania wynika przede wszystkim stąd, że przemiana α - Al_2O_3 — β - Al_2O_3 zachodzi z dużym przyrostem objętości, około 28%. W związku z tym należy rozdzielić proces wytwarzania spieku β - Al_2O_3 na proces syntezy i spiekania. Wadą tego procesu jest również to, że Na_2O zaczyna sublimować w temperaturze 1275°C, co uniemożliwia otrzymywanie stałego składu procentowego koniecznego do uzyskania czystego β - Al_2O_3 .

2

Dodatkową niedogodnością tego sposobu jest osadzanie się Na_2O na elementach grzejnych, przez co obniża się ich żywotność.

Sposób wytwarzania spieku β - Al_2O_3 według wynalazku polega na wprowadzeniu naprężeń do sieci krystalograficznej α - Al_2O_3 . Naprężenia te można wytworzyć przez zmieszanie drobnego proszku α - Al_2O_3 ze związkami pierwiastków o małym promieniu jonowym takich jak Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , pierwiastki ziem rzadkich, w takim stosunku, aby w przeliczeniu na ich tlenki ilość związków nie przekraczała 2% molowych. Następnie przygotowuje się mieszaninę tak zmodyfikowanego α - Al_2O_3 z NaAlO_2 i z dodatkiem soli sodu w stosunku wagowym Na_2O do Al_2O_3 jak 1:5 — 1:11. Tak przygotowaną mieszaninę z dodatkiem znanych plastifikatorów prasuje się pod ciśnieniem 1000 — 3000 kG/cm². Otrzymane kształtki pokrywa się zasypką NaAlO_2 w celu zabezpieczenia przed wilgocią i spieka w temperaturze 1600—1700°C w przeciągu 2 godzin.

Sposobem według wynalazku otrzymuje się w jednym procesie termicznym zwarty i nieporowaty spiek β - Al_2O_3 , którego gęstość zbliżona jest do gęstości teoretycznej. Przeprowadzone badania rentgenowskie wykazują istnienie tylko jednej fazy β - Al_2O_3 .

Przykład I. Proszek α - Al_2O_3 o ziarnistości około 0,05 mikrometra miesza się z 2,0016 g CaCO_3 . Mieszaninę prowadzi się w młynku kulowym napełnionym czterochlorkiem węgla. Po wysuszeniu w temperaturze 105°C, mieszaninę wygrzewa się w temperaturze 1200°C w czasie 12 godzin. Otrzymany zmodyfikowany α - Al_2O_3 miele się w młynku kulowym z dodatkiem czterochlorku węgla

3

i znowu suszy w temperaturze 105°C. Następnie w młynku kulowym miesza się NaAlO_2 w ilości 100 g z Na_2SO_4 w ilości 4 g. Zmielony i wysuszony produkt wygrzewa się w temperaturze 1200°C w czasie 2 godz'n.

Z obu składników, to jest ze zmodyfikowanego $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ i z NaAlO_2 z dodatkiem Na_2SO_4 przygotowuje się zestaw o składzie odpowiadającym stosunkowi $\text{Na}_2\text{O}:\text{Al}_2\text{O}_3 = 1:5 - 11$ i miesza z dodatkiem 5% plastyfikatora parafinowego. Z mieszaniny wykonuje się kształtki stosując nacisk 2000 kG/cm^2 . Następnie, po wypaleniu w temperaturze 400°C, pokrywa się je zasypką NaAlO_2 i spieka w temperaturze 1650°C w czasie 2 godzin.

Przykład II. Proszek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o ziarnistości około 0,05 mikrometra miesza się z rozdrobnionym do tej samej ziarnistości tlenkiem itru w ilości 0,88 g Y_2O_3 . Dalej postępuje się jak opisano w przykładzie I.

Przykład III. Proszek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ o ziarnistości około

4

0,05 mikrometra miesza się z rozdrobnionym do tej samej ziarnistości dolomitem w ilości 2,10 g $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Dalej postępuje się jak opisano w przykładzie I.

Zastrzeżenie patentowe

Sposób wytwarzania spieku $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$, **znamienny tym**, że proszek $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ miesza się ze związkami pierwiastków o małym promieniu jonowym takich jak Ca^{2+} , Mg^{2+} , Y^{3+} , pierwiastki ziem rzadkich, w takim stosunku, aby w przeliczeniu na ich tlenki ilość związków nie przekraczała 2% molowych, następnie tak zmodyfikowany $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ miesza się z NaAlO_2 i z dodatkiem soli sodu w stosunku wagowym Na_2O do Al_2O_3 jak 1:5 — 11, oraz z plastyfikatorem, po czym całość prasuje się pod ciśnieniem 1000—3000 kG/cm^2 , zaś uzyskane kształtki pokrywa się zasypką NaAlO_2 i spieka w temperaturze 1600—1700°C.