[19]中华人民共和国专利局

[11] 授权公告号 CN 1027689C

[12]发明专利说明书

[21] ZL 专利号 90102519.4

[51]Int.Cl[5]

[45]授权公告日 1995 年 2 月 22 日

C01G 25/02

[24]颁证日 94.12.24

[21]申请号 90102519.4

[22]申请日 90.4.25

[30]优先权

[32]89.5.2 [33]CH[31]1666/89

[73]专利权人 隆察股份公司 地址 瑞士巴塞尔

[72]发明人 比阿特丽斯·米歇尔 卡尔·莫西曼

海因里希·霍夫曼 戴尔·奥弗特夫 C04B 35/48

[74]专利代理机构 上海专利商标事务所

代理人 全永留

说明书页数: 附图页数:

[54]发明名称 可烧结的氧化锆粉末及其制备方法

[57]摘要

本发明涉及二氧化锆粉末，钛、钽及必要时镁、铝、钪、钇和稀土的氧化物添加剂嵌入二氧化锆晶格中。可烧结粉末通过对基本为水溶液的氢氧化锆和氢氧化物和/或水解氧化物的添加剂共同沉淀、干燥和焙烧得到。对水解敏感的原始物料如 $TiCl_4$ 用多元醇，如乙二醇以其反应产物的形式添加。

权利要求书

1.一种用于制作主要为四方氧化锆陶瓷体的可烧结的粉末，如果必要，还具有一种或多种镁、铝、钪、钇以及稀土的氧化物，其特征在于所说的粉末由50–99.9%（重量）二氧化锆组成，还至少含有一种钛和／或钽的氧化物，并且全部补加的氧化物均嵌入二氧化锆的晶格中。

2.根据权利要求1所述的可烧结的粉末，其特征在于所说的氧化物以最大溶解度为90–100%的数量嵌入二氧化锆的晶格中。

3.根据权利要求1或2所述的可烧结的粉末，其特征在于使0.1–15%（重量）TiO_2嵌入二氧化锆的晶格中。

4.根据权利要求1或2所述的可烧结的粉末，其特征在于使7.5–12.0%(重量)TiO_2和2.5–3.5%(重量)Y_2O_3嵌入二氧化锆的晶格中。

5.根据权利要求1或2所述的可烧结的粉末，其特征在于使7.5–12.0%(重量)TiO_2、2.5–3.5%(重量)Y_2O_3及5.0–30.0%(重量)Al_2O_3嵌入二氧化锆的晶格中。

6.根据权利要求1或2所述的可烧结的粉末，其特征在于使13.0–40.0%(重量)Ta_2O_5嵌入二氧化锆晶格中。

7.根据权利要求1或2所述的可烧结的粉末，其特征在于使13.0–40.0%(重量)Ta_2O_5和0.1–5.0%（重量）MgO嵌入二氧化锆晶格中。

8.根据权利要求1或2所述的可烧结的粉末，其特征在于使0.1–12.0%（重量）TiO_2和5.0–20.0%(重量)CeO_2嵌入二氧化锆晶格中。

9.根据权利要求1或2所述的可烧结的粉末，其特征在于使0.1–12.0%(重量)$TiO_2$5.0–10.0%(重量)Sc_2O_3嵌入二氧化锆晶格中。

10.一种通过沉淀、过滤、洗涤、干燥及焙烧制备根据权利要求1所述的可烧结的粉末的方法，其特征在于用至少一种选自由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1，2–丙醇组成的组的多元醇，使至少一种钛（Ⅳ）和／或钽（Ⅴ）的卤化物转变，在此情况下，紧接着用水稀释，再与锆盐水溶液混合，如有必要，该溶液可含有一种选自由镁、铝、钪、钇及稀土组成的组的一种金属的盐或者这些盐的一种混合物，以及用一种碱性溶液，使溶解的盐以氢氧化物和／或水解氧化物同时沉淀。

11.根据权利要求10所述的方法，其特征在于用$TiCl_4$和／或$TaCl_5$作为钛（Ⅳ）和／或钽（Ⅴ）的卤化物添加。

12.根据权利要求10或11所述的方法，其特征在于用乙二醇作为多元醇添加。

13.根据权利要求10或11所述的方法，其特征在于用一种含锆15–30%（重量）（以ZrO_2计）的二氯氧化锆溶液作为锆盐水溶液添加。

14.根据权利要求10所述的方法，其特征在于用氨作为碱添加。

15.根据权利要求10所述的方法，其特征在于用氢氧化钠作为碱添加。

16.根据权利要求10、14或15所述的方法，其特征在于在pH值为6–12.5范围内进行沉淀反应。

17.根据权利要求16所述的方法，其特征在于在pH值为6–8范围内进行沉淀反应。

18.根据权利要求10所述的方法，其特征在于使沉淀反应时的pH值保持恒定，其波动在±0.3之内。

19.根据权利要求16所述的方法，其特征在于使pH保持恒定，其波动在在0.3之内。

20.根据权利要求17所述的方法，其特征在于使pH保持恒定，其波动在在0.3之内。

21.根据权利要求1所述的可烧结的粉末用来制作四方晶的或部分稳定的氧化锆陶瓷的烧结成形件。

本发明涉及可烧结的氧化锆粉末及其制备方法。

通常，要从部分稳定氧化锆（PSZ）或者四方晶体氧化锆（TZP）中制作陶瓷必需要二氧化锆粉末，以及分布尽可能均匀的稳定剂和／或合金添加剂。这可以这样达到，例如，从锆盐水溶液中（此溶液还含有所要求的合金元素的盐类）沉淀出锆与合金元素共同的氢氧化物或水解氧化物，再使其干燥和焙烧。其时,首先用氧化钇作稳定剂，氧化钇能均匀地溶解于以上述的方法所得到的粉末中，通常其含量约为3%（摩尔)[约为5–6%（重量）]。

虽然，由这种粉末制成的陶瓷在常温下具有良

好的机械性能，但长期在100–400℃温度下，会因转变成单斜晶体而使强度急剧下降。

因此，人们很希望能提供含有其他稳定剂或合金元素的可烧结的氧化锆粉末，以阻止或延缓这种不希望有的强度下降。

然而，在几种潜在的稳定剂或者合金元素的情况下，采用由水溶液中共同沉淀的方法至今尚不可能，因为这些稳定剂或合金元素所提供的盐类在水溶液中没有足够的稳定性。特别要提到的是同水立即水解的 $TiCl_4$ 和 $TaCl_5$。这个困难至今是这样对待的，即使用可以以可控方式水解的相应的醇盐替代卤化物。由于与氯化物相比醇盐的价格相当高，故而这种方法成本也高。

本发明的目的在于提供一种可烧结的氧化锆粉末，这种粉末具有分布极为均匀且可供选择的稳定剂和合金添加剂，指出了一种不用醇盐制备的经济的方法。

本发明的目的是这样实现的：一种制作主要为四方氧化锆陶瓷体的可烧结的二氧化锆粉末，如果必要，还具有一种或多种镁、铝、钪、钇以及稀土的氧化物，其特征在于所说的粉末由50–99.9%（重量）二氧化锆组成，还至少含有一种钛和／或钽的氧化物并且全部补加的氧化物均嵌入二氧化锆的晶格中。

一种通过沉淀、过滤、洗涤、干燥和焙烧制备以上所述的可烧结的粉末的方法，其特征在于用至少一种选自由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1，2–丙二醇组成的组的多元醇，使至少一种钛（Ⅳ）和／或钽（V）的卤化物转变，如有必要，紧接着用水稀释，再与锆盐水溶液混合，如有必要，该溶液可含有一种选自由镁、铝、钪、钇及稀土组成的组的一种金属的盐或者这些盐的一种混合物，以及用一种碱性溶液，使溶解的盐以氢氧化物和／或水解氧化物同时沉淀。

本发明的可烧结的粉末作为合金成分至少含有一种由嵌入在二氧化锆晶格中的氧化钛和氧化钽的氧化物，故而它们以固溶体（Misch Kristall）形式存在。很明显，由这种极均匀的分布在X–射线衍射照片上看不到还原成附加结晶相的衍射线，而通常四方晶和／或单斜晶二氧化锆的衍射线的移动呈一种十分明显的直线，且与合金组分的含量有关。这明显地证明了由于固溶体的形成而改变了晶格常数。除了上述的两种氧化物之外，本发明的粉末还可以含有作稳定剂或合金元素的其他氧化物。这些添加剂是诸如镁、铝、钪、钇或稀土（镧和镧族元素）的氧化物。应用这些添加剂作为二氧化锆的稳定剂或者合金元素，不管是单个或者混合使用，就其本身而言已是公知的，但是本发明的粉末中，这些添加剂均嵌入氧化锆的晶格中。

添加剂的合适含量为总量的0.1–50%（重量），粉末相应含有二氧化锆50–99.9%（重量）。最大溶解度的添加剂浓度最好为90–100%。最大溶解度可以借助于X–射线衍射通过测定固溶体的晶格常数来确定。晶格常数随浓度增大以近乎直线变化，直到达到最大溶解度，超过最大溶解度则保持不变并出现新相。

表1所列为本发明的几种合金化的粉末与纯氧化锆相比较的晶格常数。(表1见文后)

本发明的可烧结的粉末由以下方法得到，即从基本上是锆和合金添加剂或稳定剂的水溶液中共同沉淀氢氧化物和／或水解氧化物，再通过过滤、洗涤，接着用干燥和焙烧等已知的方法继续处理上述所得的沉淀产物。

这里的氢氧化物或水解氧化物的概念，不仅是指具有精确组分的化合物（$M^{n+}(OH)_n$），而且也包括那些在足够高的pH值下从相应盐的水溶液中沉淀并可通过加热转变成氧化物的所有产物。

还令人惊异地发现，能在基本上是水溶液中加工出一些用水立即水解的盐，特别是卤化物，诸如 $TiCl_4$ 和 $TaCl_5$，如果此类盐事先用由乙二醇、二乙二醇、三乙二醇、四乙二醇、1，2–丙二醇或上述醇类的一种混合物组成的多元醇转变的话，在此这种转变时，形成一种澄清溶液，上述的盐或者卤化物可能以络合状或胶体状存在于此清液中。随溶解的金属盐或金属卤化物的浓度增大而出现粘度增大的现象表明了所形成产物的聚合特征。

在多元醇中，通过在强烈搅拌下缓慢地添加金属卤化物，优先地制备金属卤化物含量为1–20%（重量）的混合物。添加时释放的反应热则要冷却，以防温度过分上升。

接着，可以用水稀释所得的对水解敏感的金属盐或金属卤化物的溶液，以不使水解产物沉淀。水以大约1∶1到1∶3的比例，特别优先采用约用1∶1，在0–95℃，最好在20℃时加入。在这种情

况下，也可发现产生一定的析热.

这一稀释步骤用于降低溶液的粘度以及易于进行其后的混合过程. 稀释对产品的质量没有影响且使溶液处理和精确地调节所希望的组分变得容易.

然后，将多元醇中金属盐或金属卤化物的水稀释溶液同锆盐的水溶液混合. 此种锆盐溶液在那些情况下不含有水解敏感的金属盐类，这些盐是氧化物的先导者，而这些氧化物作为二氧化锆的合金添加剂或稳定剂属于现有技术. 属于此的例如镁、铝、钪、钇和稀土的氧化物. 最好将这些添加剂作为氧化物放入盐酸溶液中.

主要采用二氯氧化锆作为锆盐，特别优先采用的是含量为 15–30%（按 ZrO_2 计）的二氢氧化锆溶液. 混合最好在 10–40℃下进行. 当然，同样也可以对水解不敏感的盐带入具有多元醇的溶液里，这种先行的方式并没有别的优点.

这种最终得到的具有所有合金添加剂和稳定剂的基本上为锆盐的水溶液是强酸，pH 值一般为 <1. 通过添加碱性溶液，当 pH 值在 6–12.5 时，产物沉淀. 对沉淀特别有利于的 pH 值为 6–8. 沉淀时由合适的测量和计量计保持 pH 值并使其恒定，其波动不大于 ±0.3，则特别有利.

主要采用氨或氢氧化钠作为碱，特别优先采用的为氨水溶液.

带有所有合金添加剂和稳定剂的锆盐酸溶液优先在同时添加水和碱性溶液下中和. 这种氢氧化物或者水解氧化物作为陶瓷粉末的先导者均匀地沉淀. 这首先发生在使用具有分散搅拌器的流量反应器和借助定量给料泵输入溶液的连续过程中.

制备本发明可烧结粉末的其余步骤以已知的方法进行. 为此，将沉淀之后存在的悬浮液进行适当过滤，例如采用压滤，并且要洗涤滤饼，直至所采用的盐中没有阴离子，如果用氢氧化钠作为碱，则应直至证明在洗涤水中不再有钠，再进行干燥. 将干燥后的滤饼研磨且在 600–1000℃下焙烧.

焙烧之后，将形成的烧结块进行研磨，例如在球磨机中进行湿磨所得的研磨泥浆优先采用喷雾干燥.

本发明的可烧结的粉末优先用来制备一些对机械性能要求特别高的烧结件，尤其是一些用于潮湿的或者腐蚀性气氛中或者在高温下长期使用的烧结件.

典型的实例是用于化学用的泵部件、马达部件、生物陶瓷等等.

以下，将结合实施例对本发明的可烧结粉末和由其制成的烧结产品的性能以及本发明的方法的实施作详细地说明.

实施例 1

ZrO_2 / TiO_2 / Y_2O_3 粉末的制备

按最终产品所要求组分 [$ZrO_2$87.5%(重量),$TiO_2$10%(重量),$Y_2O_3$2.5%(重量)]以溶解状态混合这三种合金元素. 同时,将单个组分如下地转入水溶液中:

a)使 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ 溶于水. 溶液浓度为 15–25%(重量)(按 ZrO_2 计).

b)用稀盐酸(大约 20%)将 Y_2O_3 转入 YCl_3 的溶液中. 溶液的浓度为 10–15%(重量)(按 Y_2O_3 计).

c)通过添加乙二醇,使 $TiCl_4$ 稀释成浓度为 8–12%(重量)(以 TiO_2 计). 同时,使 $TiCl_4$ 处于一种用水再稀释而不水解的状态.

溶液被混合，在强力搅拌下，粉末在酸性反应溶液中，在室温下同 pH 值恒定的氨溶液或氢氧化钠溶液一起被沉淀. 过滤沉淀产物且洗涤去除氯或者去除氯和钠，然后干燥，且在 650–750℃下焙烧. 所得的烧结块在球磨机中经湿磨磨碎. 用喷雾干燥使以悬浮液存在的粉末脱水.

这种沉淀的粉末具有规则的亚微细粒度分布和均匀的化学成分.

晶粒度　　20–30nm

比表面(BET):　30–40m^2 / g

单斜的和 / 或四方的二氧化锆的衍射线的位移表明不同元素在二氧化锆晶格中的溶解度. 这种粉末的压制件以 3–30K / 分钟的加热速度、1200–1550℃的最高加热温度下保持 5 分钟到 10 小时进行烧结. 对由此所得的烧结件测定密度、显微硬度、按 Niihara 的断裂韧性 K_{1C} 以及抗弯强度.

显微硬度的测定要在一只带有金刚石的 Durimet® 小型硬度计上，按 Vichers 在 100g 载荷下进行. 显微硬度为 5 次测量的平均值.

按 Vickersr 的金刚石同样也用于测定断裂韧性，31，25Kg 加载 5 秒钟.

此外，在 3.8MPa 压力的高压釜中通过用

250℃水处理检验单斜晶相的转变.

最好的结果在加热速度为 3-10K/分钟以及在 1250-1350℃下保持 1 小时的情况下达到. 图 1-3 所示为由此所得的试样的机械性能与烧结温度和加热速度的关系.

图 1 所示为 1200-1550℃烧结温度和 3, 10 和 30K/分钟加热速度下的所得的密度. 以理论密度的%表示.

图 2 和图 3 所示分别为在上述相同条件下得到的硬度和断裂韧性.

图 4 所示为按现有技术[用 $Y_2O_3$3%(摩尔)稳定,曲线 a]和由本发明的粉末(曲线 b)制成的烧结件的从四方晶到单斜的晶型转变. 所绘制的曲线为单斜晶组分与在 250℃水和 3.8MPa 压力下作用时间的关系. 按现有技术制成的产品大约 2 小时之后已都转变成单斜晶型,而本发明的产品在 16 小时之后实际上仍都为四方晶型.

以下所示为在最佳烧结条件下所达到的机械性能:

硬度 >8GPa

K_{IC} >8MPa $\sqrt{m}$

抗弯强度 >600MPa

组织结构呈规则状,粒度<300nm.

实施例 2

$ZrO_2/TiO_2/Y_2O_3/Al_2O_3$ 粉末的制备

实施例 2 的粉末以与实施例 1 相同的方法制备, 但还共沉淀 Al_2O_3. 为此,铝以 $AlCl_3$ 盐酸溶液的状态同 YCl_3 共同加入,沉淀用 NaOH 溶液进行. 制成的粉末组分为 $ZrO_2$67.5%(重量)、$TiO_2$10(重量)、$Y_2O_3$2.5(重量)以及 $Al_2O_3$20%(重量). 晶粒度和比表面同实施例 1. 试样在 1500℃下烧结,以获得最大密度. 硬度 >12GPa,K_{IC}>7MPa·$\sqrt{m}$,抗弯强度>500MPa. 潮湿气氛中的稳定性基本上也优于 Y-TZP3%(摩尔)的.

实施例 3

$ZrO_2/TiO_2/Ta_2O_5$ 粉末的制备

用与实施例 1 相同的方法,由 $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$、$TiCl_4$ 及 $TaCl_5$ 制备出由 $ZrO_2$55%(重量)、$TiO_2$10%(重量)及 $Ta_2O_5$35%(重量)组成的粉末并且在 1500℃下烧结. 接着进行试样测定,其硬度 >10GPa,断裂韧性 K_{IC}>6MPa $\sqrt{m}$.

表 1

	相	a[Å]	b[Å]	c[Å]	β[°]
ZrO_2*)	m	5,1477	5,2030	5,3156	99,23
ZrO_2**)	t	5,12	(5,12)	5,25	(90)
ZrO_2+10 Gew.%TiO_2	m	5,1193	5,1602	5,3247	98,812
ZrO_2+10 Gew.%TiO_2 +2,5Gew.%Y_2O_3	m	5,0655	(5,0655)	5,1948	(90)

m＝单斜(monoklin)　　*)按照 ASTM−Kartei Nr.13−307

t＝四方(tetragonal)　**)按照 ASTM−Kartei Nr.17−923

说　明　书　附　图

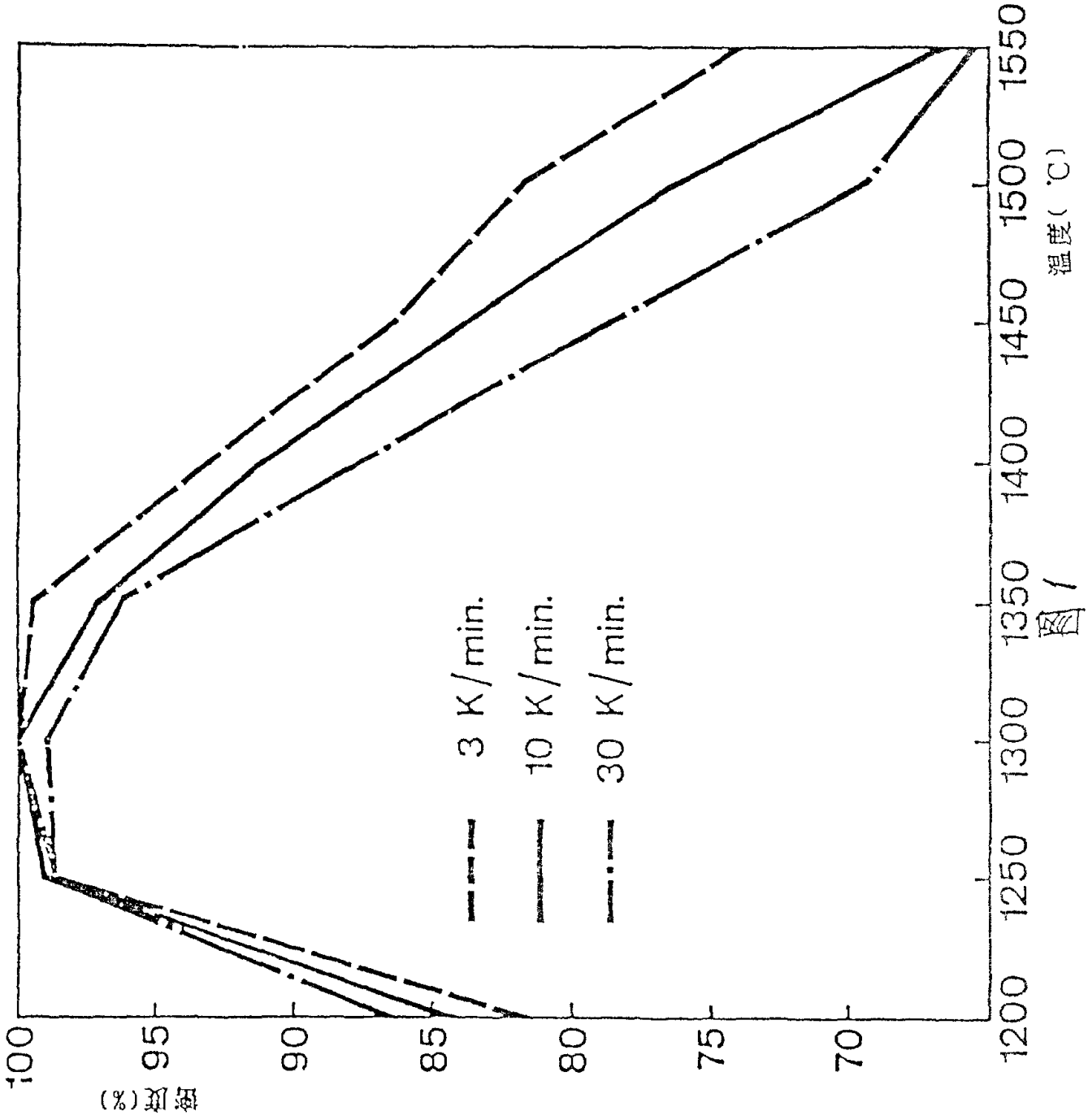

密度(%)
100
95
90
85
80
75
70
温度(℃)
1200
1250
1300
1350
1400
1450
1500
1550
3 K/min.
10 K/min.
30 K/min.

图 1

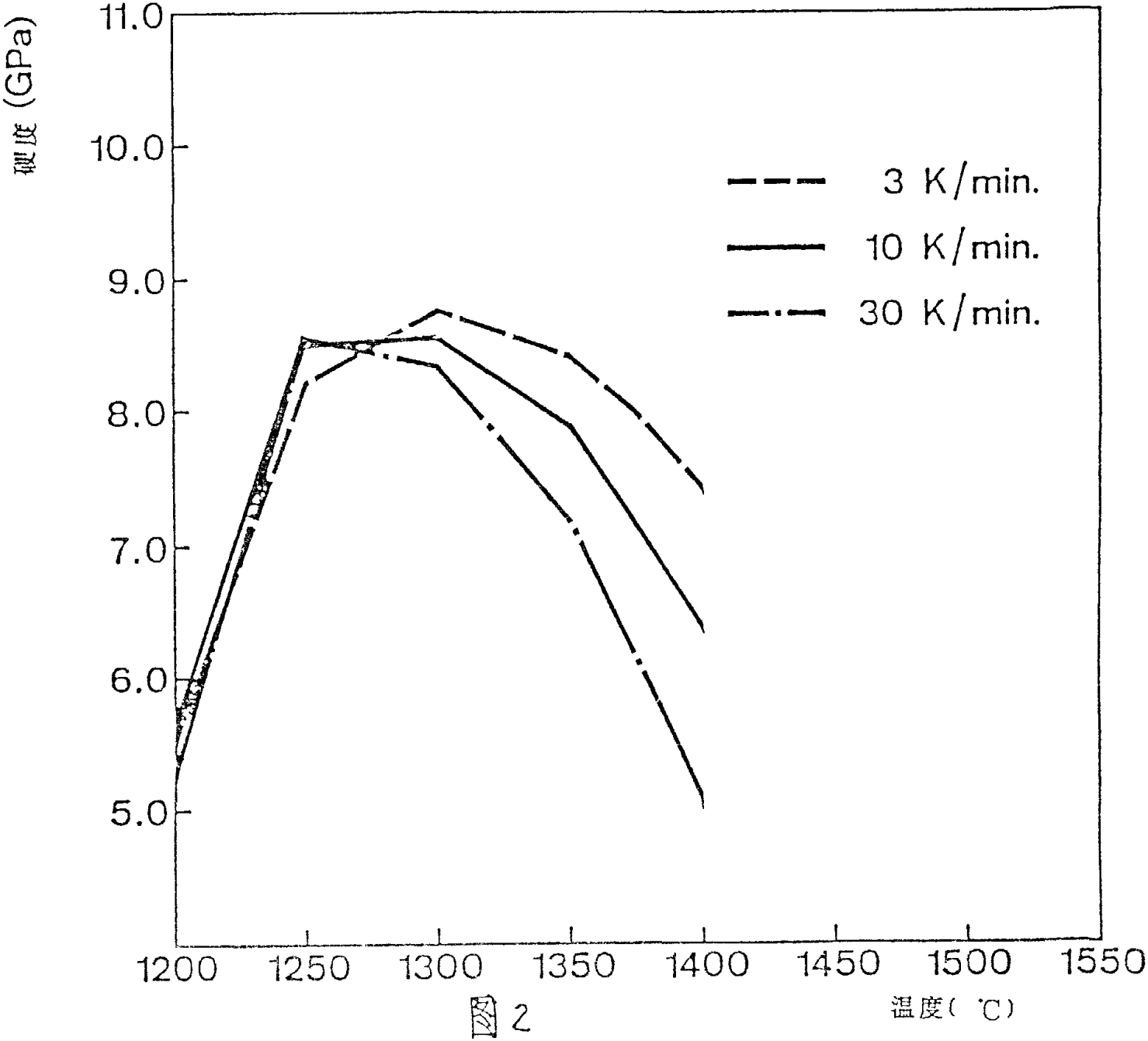

硬度 (GPa)
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
3 K/min.
10 K/min.
30 K/min.
1200
1250
1300
1350
1400
1450
1500
1550
温度(℃)

图 2

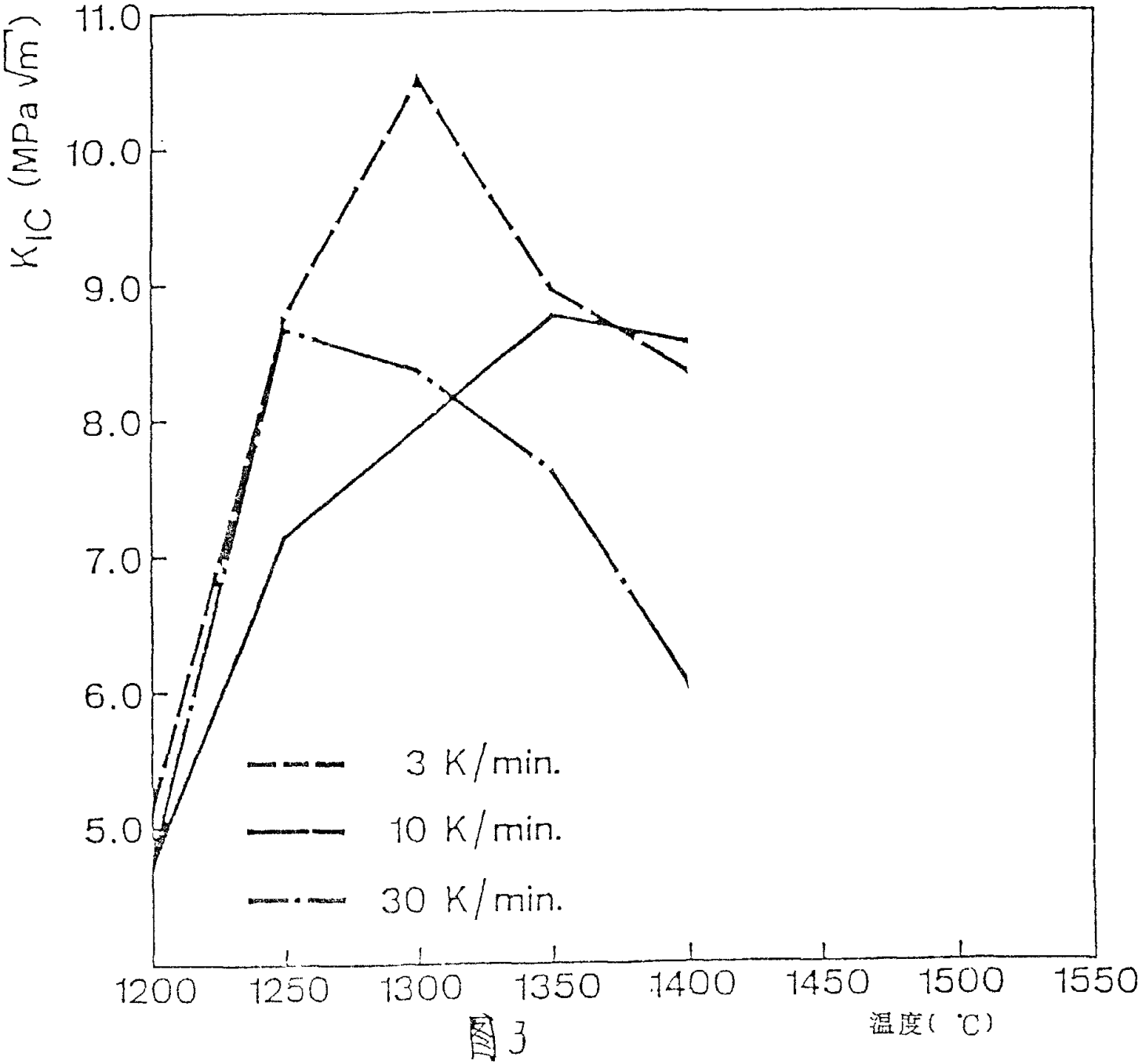

K_{IC} (MPa $\sqrt{m}$)
11.0
10.0
9.0
8.0
7.0
6.0
5.0
3 K/min.
10 K/min.
30 K/min.
1200
1250
1300
1350
1400
1450
1500
1550
温度(℃)

图 3

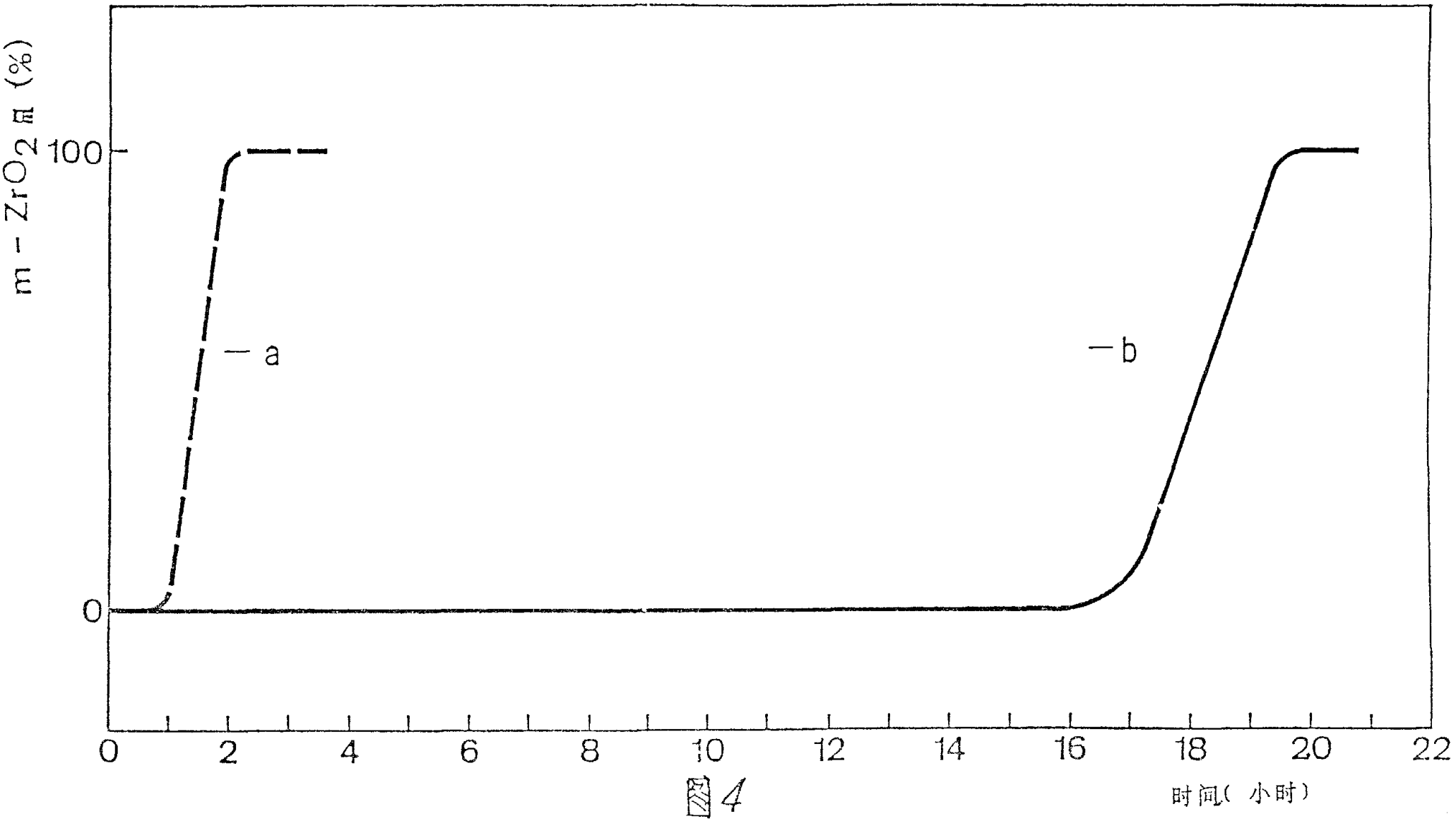


图4