



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 89103569.9

[51] Int.Cl⁵
C01G 25/02

[43] 公开日 1990年1月10日

[22]申请日 89.4.14

[30]优先权

[32]88.4.14 [33]IT [31]20195A/88

[71]申请人 圭多多内加尼研究公司

地址 意大利诺瓦拉

[72]发明人 路易吉·巴尔杜奇 保拉·盖拉尔迪
路易吉·佩洛西尼

[74]专利代理机构 中国专利代理有限公司
代理人 杨厚昌

C04B 35/48

说明书页数: 13 附图页数:

[54]发明名称 用氧化钇稳定氧化锆的亚微细粒粉末的制备方法

[57]摘要

一种用氧化钇稳定氧化锆亚微细粒粉末的制备方法,该法使含任选钇离子的氧锆基离子的溶液水絮沉淀,接着碱化并煅烧所得到的水含氧化物,或选择在水合氧化锆水热沉淀以后和碱化以前加入稳定的钇。

1. 一种制备水合氧化锆和氢氧化钇的亚微细粒和非聚集颗粒的方法在于:

a)、在有或没有稳定钇离子的情况下,在沸点至 250°C 的温度下,加热含氧锆基离子的一种酸性水溶液以进行水热沉淀;和

b)、若在(a)中不存在稳定的钇离子,加入稳定的钇离子后,使该分散液碱化直至 pH 不低于8.5。

2. 一种按权利要求1的方法,其特征在于进行步骤(a)所需的时间为:通过水解而得到的分散液中水合氧化锆的含量不低于80% (以锆的重量计)。

3. 一种按权利要求1的方法,其特征为氧锆基离子的水溶液浓度(以锆计)为0.1—1.0 M。

4. 一种按权利要求1的方法,其特征为氧锆基离子的水溶液浓度为0.2—0.6 M。

5. 一种按权利要求1的方法,其特征在于钇离子的加入量为:在煅烧过的最终产品中,钇的百分含量(以氧化钇的重量%计)为1.0—15%。

6. 一种按权利要求1的方法,其特征为钇的百分含量(以氧化物的重量计)为3—12%。

7. 一种按权利要求1的方法,其特征在于进行步骤(a)时的温度为 $130-200^{\circ}\text{C}$ 。

8. 一种按权利要求1的方法,其特征在于进行步骤(a)时的温度为 $140-160^{\circ}\text{C}$ 。

9. 一种按权利要求1的方法, 其特征在于进行步骤(a)时的温度为 140°C , 氧锆基离子的水溶液浓度为 $0.2-0.5\text{ M}$, 水解时间为3—5小时。

10. 一种按权利要求1的方法, 还包括步骤(c), 其特征为煅烧步骤(b)中得到的水合氧化锆和氢氧化钇, 煅烧温度约为 $750-1100^{\circ}\text{C}$ 。

11. 按权利要求1的方法制得的水合氧化锆和氢氧化钇的亚微细粒和非聚集颗粒。

12. 按权利要求10的方法制得的用氧化钇稳定氧化锆的亚微细粒粉末, 具有一种四方形和/或立方晶体结构, 其颗粒平均大小不超过 $0.2\text{ }\mu\text{m}$, 比表面不低于 $10\text{ m}^2/\text{g}$ 。

用氧化钇稳定氧化锆的 亚微细粒粉末的制备方法

本发明涉及一种用氧化钇稳定氧化锆的亚微细粒粉末的制备方法，该法使含氧锆基和钇离子的酸性溶液热水解，接着碱化并煅烧所得到的水合氧化物。

在众以周知的现有技术中，主要成分为 ZrO_2 的瓷陶材料，能因多种其它氧化物的存在，而使其物理和机械性能大大改进，这些氧化物如 Mg、Ca、Ce、Al、Y 能与二氧化锆生成具有四方或立方结构的固溶体。

根据改性元素的性质，化合物的晶体结构以及烧结条件，二氧化锆的粉末能用于制备许多的物品，例如，吸热发动机 (endothermic motor) 的构件、挤压金属用的喷嘴、轴承、用于控制燃烧和湿度的探测器。

这种粉末尤其可用于制备有刃物，例如剪刀的刀刃、刀片等。

由含有 1.5—3.5% (摩尔计) Y_2O_3 的二氧化锆组成的一组材料，其特征在于韧性好；在文献中用其名称的第一个字母 TPZ (即四方多晶氧化锆) 表示的这些化合物，具有一种四方结构，其相应的陶瓷产品含有低于 1 微米的细粒。

相反，钇的百分含量较高的粉末呈现一种立方结构。

以稳定的二氧化锆为主要成分的粉末，其传统制法是煅烧一种含 ZrO_2 和改性元素氧化物的混合物，如美国专利 4 205 051 和欧洲专利申请 EP 2 66 666 所述。虽然该法成本不高，但通常得到的

陶瓷坯料的性能不好，因为固态掺合使改性元素总是不能很均匀地分布在二氧化锆基料中。

制备稳定氧化锆的第二种方法是由共沉淀和分解所组成。根据此方法，先将锆和稳定元素的盐从溶液中沉淀出来，然后再使这些盐分解而成氧化物。如日本专利申请 J P 5 9—0 7 8 9 2 8 和 J P 6 0—1 7 1 2 2 3 所述的这种方法可制细粒粉末，然而因煅烧步骤需高温，这会引起粉末的烧结，所以随后必须进行研磨，而这样又免不了会带入杂质。

在现有技术中制备稳定氧化锆的第三种方法是采用锆和稳定元素的氯化物或有机金属化合物的气相化学分解法，如 K. Mazdiyasni, C. T. Lynch, C. R. Journees Etud. Solides Finement Div, 1 9 6 7 (p b. 1 9 6 9), 9—2 8 中所述。用此方法制得的粉末通常太细，因此很难处理；此外，由于试剂的成本高，使气相分解成为一种很昂贵的方法。

现有技术中所用的第四种方法是溶胶—凝胶法。该方法使锆和改性元素的醇化物聚合，接着加热以生成氧化物。溶胶—凝胶的制法如 R. G. Wymer 等人, Proc. British Ceram. Soc., 7, 6 1, 1 9 6 7 中所述。该方法的缺点是粉末颗粒会化学吸收大量的水，从而阻止制得的陶瓷坯料在压紧后具有高密度，而且在此情况下，要用颇为昂贵的原料，例如锆和改性元素的醇化物。

第五种方法（该法不太贵，是现有技术中常用的）是通过冷碱化从相应金属的水溶液中共沉淀锆和改性元素的氢氧化物，如美国专利 4 6 1 9 8 1 7 和日本专利申请 J P 5 7—1 9 1 2 3 4 和 J P 5 8—1 3 5 1 3 1 中所述，然后对产物进行热处理以得到所要的晶体形

式。该法的缺点通常是无法控制沉淀氢氧化物的颗粒分析，此沉淀是无定形和凝胶状的，具有不明确的形态，并由凝聚颗粒组成。

在现有技术的其它方法中，在一种由锆的氧化物或氢氧化物组成的基质存在下，改性元素是以氢氧化物的形式进行沉淀的，该法如日本专利申请JP 59—227725、JP 60—51617、JP 59—232920以及欧洲专利申请EP 194191中所述。若用氧化锆作基质，则必须小心地进行分散，这就需要消耗很多的能量，并浪费很多的时间。

我们意外地发现，可用一种比较便宜的方法制备用氧化钇稳定的优质氧化锆粉末，这种粉末不存在上述缺点，并使制得的陶瓷坯料具有高密度和良好的机械性能，尤其适用于上述用途。

本发明的一个目的是提供水合氧化锆和氢氧化钇的亚微细粒和非聚集颗粒的制备方法，该方法在于：

(a) 在有或没有稳定钇离子的情况下，在沸点至250℃的温度下，加热含氧锆基离子的一种酸性水溶液以进行水热沉淀；和

(b) 若在(a)中不存在稳定的钇离子，加入钇离子后，使该分散液碱化，直至pH不低于8.5。

本发明的另一个目的是提供用氧化钇稳定的亚微细粒和非聚集的氧化锆粉末的制备方法，该方法在于：

(a)、在有或没有稳定钇离子的情况下，在沸点至250℃的温度下，加热含氧锆基离子的一种酸性水溶液以进行水热沉淀；

(b)、若在(a)中不存在稳定的钇离子，加入钇离子后，使该分散液碱化，直至pH不低于8.5；

(c)、在约750—1100℃的温度下，煅烧得到的水合氧

化锆和氢氧化钇。

通常进行步骤 (a) 所需的时间为：通过水解而得到的分散液中水合氧化锆的含量不低于 90 % (以锆的重量计)。

用本发明的方法可得到水合氧化锆和氢氧化钇的亚微细粒和非聚集颗粒，这种颗粒适用于制备具有四方或立方晶体结构的陶瓷粉末。这种颗粒的平均粒度一般小于 0.5 微米，最好不超过 0.2 微米。

特别是本发明的方法能得到用氧化钇稳定的氧化锆的亚微细粒粉末。这种粉末具有一种四方和 / 或立方晶体结构，其颗粒平均大小不超过 0.2 微米，比表面不小于 $10 \text{ m}^2 / \text{g}$ 。

未经任何解聚的机械处理 (例如研磨)，而经压紧和在 1350°C 下烧结 1 小时后，这种粉末所显示的密度不低于理论密度的 92 %，最好不低于理论密度的 95 %。按现有技术，在高于 1350°C 的温度下烧结稳定的氧化锆粉末，能得到这种密度值，这表明用本发明方法制得的粉末具有很高的反应性。

将一种锆盐溶于水中以制备起始溶液，由此得到一种酸性溶液，其中锆的浓度范围为 0.1—1.0 M，最好为 0.2—0.6 M。这种酸性溶液的 pH 值一般低于 0.3。

任何能溶于水中的锆盐均可用作锆盐，最好使用由二氯化锆制成的锆盐。

当稳定剂以盐或一种较浓的母液形式于步骤 (a) 存在时，钇被加到这样制备的溶液中的百分含量为 1—15 %，最好为 3—12 %，按煅烧最终产品中氧化钇的重量百分比计。

所有的钇盐均可用作钇的化合物，这种盐可溶于锆的酸性溶液中，其阴离子在反应介质中不会生成不溶性产物，例如氯化物或氧化物，

最好为氯化物。

进行水解的优选温度为 $130-200^{\circ}\text{C}$ ， $140-180^{\circ}\text{C}$ 更好， $140-160^{\circ}\text{C}$ 最好。

水解阶段所需的时间一般为 $1-6$ 小时，它随水解温度而变化，例如，欲得到上述量的水合氧化锆沉淀，在 140°C 操作时，需进行 $3-5$ 小时的加热，而在 200°C 操作时，加热 $1-2$ 小时就足够。

必须注意，水解时间太短，得到的沉淀在碱化后，其形态和大小都不均匀。

水解反应是在自生压力下进行的。

最好以下述方式进行溶液的加热，即达到水解温度前不使产物的成核作用发生，以使颗粒的粒度分布更加均匀。水解温度越高，加热时间越短。水解温度超过 150°C 时，加热时间一般低于 1 小时。

特别是为使制得的产物水合氧化锆—氢氧化钇的粒度不超过 0.2 微米，最佳操作条件是：水解温度为 140°C ，锆溶液的浓度不超过 0.5 M ，最好为 $0.2-0.3\text{ M}$ 。

加入任何一种碱溶液均能进行碱化步骤。通常使用氨的水溶液，其浓度无严格限制。加碱直到 pH 值至少达到 8.5 ，一般 pH 范围为 $8.5-9.5$ ，最好为 $9.0-9.1$ 。

钇稳定剂离子无论在步骤 (a) 中加入，还是在步骤 (b) 中加入，为使钇的沉淀完全，必须使 pH 呈碱性。

碱化时间通常超过 10 分钟。为稳定 pH ，一般碱化进行的时间为 1 小时。为使 pH 稳定，可适当地置分散液于搅拌条件下 15 分钟以上。

碱化终止时，过滤并洗涤产物以除去可溶性的盐。为使过滤操作

更为容易些，可使用常用于絮凝固体的阴离子聚电解质，而且这些絮凝剂是现有技术，例如 ECOCLEAR[®] 和 PRAESTOL[®]。

用水洗涤后接着用醇洗，为的是在干燥后能得到一种易于处理的软而解聚的粉末，通常用乙醇洗涤。

可在真空下或大气压下进行干燥。

若在真空下进行干燥，其温度一般约为 60 °C，若在大气压下进行干燥，其温度约为 110 °C。

可直接对滤饼进行热处理。

碱化后得到的沉淀，由水合氧化锆和氢氧化钇的亚微细粒和球形颗粒组成。产物用水洗涤后，用醇洗，再于 60 °C、真空下干燥 5 小时，最后在 900 °C 处理 1 小时。该产物失重一般不超过 15 %。

碱化后得到的产物粒度最好小于 0.2 微米，这种颗粒呈现出微孔结构。

对于在 60 °C、真空下干燥 5 小时，接着又在 180 °C 的真空下处理的样品来说，用众所周知的现有技术 B. E. T (Branauer, Emmett 和 Teller) 法测得的所述颗粒比表面为 100 — 250 m² / g。

在固定条件下，或者在旋转炉或者在辊筒炉 (roller furnace) 中于空气下进行煅烧，煅烧温度最好为 850 — 1000 °C。

在这些条件下，Y₂O₃ 含量 (按最终产品计) 不超过 6 % (重量) 的产品，呈现出四方晶体结构，相反，Y₂O₃ 含量高于 6 % (重量) 的产品呈现出立方结构。

用 X 射线测得的晶体大小为 200 — 500 Å⁰。

加热速率一般为 150 °C / 小时 — 500 °C / 小时。

产品在煅烧温度下保持的时间约为30分钟至5小时，它随煅烧温度和加热速率而变化。在750℃操作时，煅烧时间一般超过3小时，而在1000℃操作时，即使煅烧时间低于1小时也是可以的。

也可仅用达到煅烧温度所需的时间来进行煅烧，即煅烧时间取决于加热速率，在此情况下，加热速率最好不超过350℃/小时。

为制备机械性能良好的陶瓷制品，虽然煅烧产品是以良好反应性为其特征，但通常尚须进一步处理，以免在干压步骤中产生压紧缺陷。

当原因在于粉末聚集很弱时，因以后的处理所带来的污染可忽略不计。

在已知的技术范围内，最好的一种技术是制备一种该产品的水分散液，并用一种喷雾干燥器进行产品的干燥。

在有或没有分散剂或稳定剂的情况下，使用球磨机或振动研磨机、超微磨碎机快速分散装置制备所述水分散液。就粉末来说，本发明的目的，采用超声探针的分散方法，证明是合适的。这种操作既可分批进行也可连续方式进行。

虽然所述产品的配制条件（分散剂、粘合剂和润滑剂的种类和用量）和粉末烧结周期不是最佳的，但是经干压、之后烧结所得到的样品，具有的机械抗弯强度（由四点法测得）的值超过800MPa，其变异系数不大于10%。

烧结过的样品，其表面已用热酸洗过，再在扫描电子显微镜（SEM）下检验，该样品呈现一种均匀的微结构，所具有的颗粒大小低于0.5微米。

给出下列实例作为说明，但不作为对本发明的限制。

例1

4000 cc 的 0.5 M ZrOCl_2 溶液，其制备方法是溶解相应量的 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ，并加入 38 克纯度为 99% 的已溶解的 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。将该溶液加到一个可用容量为 5 升并装有一个搅拌器的搪瓷蒸压釜中。

在 1 小时内将该溶液加热至 150 °C，在此温度下保持 5 小时。

冷却后，在 25 °C 的温度下，用浓度约为 4.0 摩尔的 NH_3 溶液使该水分散液碱化，在 50 分钟的期间内，使其 pH 值达到 9，然后用浓度为 0.5 g / 1600 cc 的阴离子絮凝剂 ECOCLAR^R 的溶液，处理该分散液。

产物过滤后，用水洗涤直至除去盐类，再用乙醇洗涤以除去吸收的水。

产物在 60 °C、真空条件下干燥 6 小时以上。

用 B. E. T 法测得干燥后的产品比表面为 140 m² / g。

干燥的粉末在 900 °C、固定条件的马弗炉内煅烧，以 150 °C / 小时的升温速率达到此温度。

由于煅烧的结果，失重为 13%。

存在于最终产品的 Y 量（以 Y_2O_3 的重量计）占总量的 5.4%。

煅烧产品的比表面为 21.6 m² / g，晶体大小为 315 Å⁰，晶体结构是四方形的。

煅烧产品，经过非机械的解聚处理，在直径为 3 厘米的模具中，以 500 Kg / cm² 的压力压紧，并在 1350 °C 下烧结 1 小时以上，该产品具有的密度相当于理论密度的 97%。

例 2

重复例 1，同时使用起始浓度等于 0.3 M 的二氯化锆溶液，

而 Zr/Y 摩尔比不变。

干燥产品的比表面为 $123 \text{ m}^2/\text{g}$ 。按例 1 方法煅烧后，该产品失重为 12.8% （重量）。

煅烧产品的晶体结构是四方形的，其比表面等于 $21.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

按例 1 方法烧结过的坯料密度为理论密度的 98% 。

例 3—7

重复例 1，同时改变二氯化锆的浓度、温度和水解时间，如表 1 所列。钇的加入量应使得到的最终产品所含 Y_2O_3 的重量占总量的 5.4% 。

表 1

例	锆浓度 (M)	水解温度 ($^{\circ}\text{C}$)	水解时间 (小时)
3	0.25	140	5
4	0.76	200	1
5	0.25	200	5
6	0.76	200	5
7	0.25	160	5

所得到的结果列于表 2 中，其中 T = 四方形的。

表 2

例	水合氧化物的 比表面 (m^2/g)	煅烧产品的 晶体结构	煅烧产品的 比表面 (m^2/g)	烧结产品的密度 (%理论密度)
3	108	T	21.0	97
4	201	T	23.7	96
5	129	T	24.4	92
6	203	T	24.4	94
7	119	T	20.8	94

例8—15

重复例1，同时改变煅烧温度 T_c ，在温度 T_c 下的煅烧时间 t_c 以及加热速率 R_H ，如表3所示。

表 3

例	T_c (°C)	t_c (小时)	R_H (°C/小时)
8	800	0	150
9	900	0	150
10	800	2	150
11	800	0	350
12	900	2	150
13	900	0	350
14	800	2	150
15	900	2	350

所得到结果列于表4中。

表 4

例	晶体直径($\text{\AA}$)	煅烧产品比表面(m^2/g)	烧结产品密度(%理论)
8	225	28.8	98
9	285	21.6	98
10	250	25.2	98
11	210	29.1	97
12	365	17.7	96
13	265	22.7	94
14	260	23.7	95
15	360	17.8	96

例 1 6—2 3

重复例 1，同时使用起始浓度为 0.25 M 的二氯化锆溶液，并如进行例 8—15 那样，分别改变煅烧温度、煅烧时间和加热速率。

所得到的结果列于表 5 中。

表 5

例	晶体直径 ($\text{\AA}$)	煅烧产品的 比表面 (m^2/g)	烧结产品的 密度 (%理论)
1 6	2 2 5	2 9 . 0	9 5
1 7	2 9 0	2 4 . 1	9 4
1 8	2 6 5	2 6 . 1	9 6
1 9	2 0 0	2 9 . 5	9 9
2 0	3 8 0	2 0 . 1	9 7
2 1	2 6 0	2 4 . 9	9 4
2 2	2 5 0	2 6 . 4	9 5
2 3	3 7 0	2 0 . 5	9 6

例 2 4

将 200 升 0.5 M 的二氯化锆溶液和 1.82 Kg 三氯化钇六水合物 ($\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 装入一个搪瓷蒸压釜中，该蒸压釜的容量为 300 升，装有一个机械的锚式搅拌器，并带有一个加热套。

在 1 小时内将溶液加热至 140 $^{\circ}\text{C}$ ，边加热边搅拌 [30 RPM (每分钟运转次数)]，并在该温度下保持 4 小时以上，最后，待冷却至 40 $^{\circ}\text{C}$ ，加入 NH_3 [23 % (重量)] 的水溶液以使该分散液碱化，直至 pH 为 9。待 pH 稳定后 (约 30 分钟以后)，接着加入 45 升含 0.5 g/l E C O C L A R 8 1 0 5 的溶液。

絮凝后，产物经离心，并用软化水通过离心进行洗涤。用透射电子显微镜 (T . E . M) 测定其平均直径为 0 . 1 5 微米。

将离心的滤饼 (2 8 K g , 相当于 1 2 K g 的煅烧产品) 装在莫来石盘内，直接在温度为 1 0 0 0 °C (加热时间为 2 小时) 的辊筒炉内煅烧 1 小时以上。

煅烧产品具有如下的物理—化学特性:

—晶体结构: 四方形

—晶体大小: 4 8 0 Å⁰

—比表面 (B . E . T) : 1 0 . 2 m² / g

—真密度: 6 . 0 g / c m³

—% Y₂O₃: 5 . 2

—Cl⁻: 3 0 0 p p m

该产品经压紧 (5 0 0 K g / c m³) 并在 1 3 5 0 °C 烧结 1 小时以上后，得到如下结果:

—压紧产品密度: 理论密度的 4 2 %

—烧结产品密度: 理论密度的 9 4 %

为制备能用于进行机械性能测定的样品，先用超声探针将该产品分散在含有主要成分为聚乙烯醇 (O P T A P I X P A 4 G^R) 的 0 . 5 % 添加剂的水中 (水量为固体重量的 4 0 %) ，当分散作用结束时，用 S H I M A D Z U 型 S A — C P 3 分析器对相当于 5 0 % (重量) 的颗粒和相当于 8 4 % (重量) 的颗粒进行测量，所得平均直径分别为 0 . 1 6 微米和 0 . 3 0 微米。

然后在喷雾干燥器中干燥该产品。

在一个单向压机内 (2 0 0 K g / c m² 压力) 的矩形模具 (表

面积为 49 cm^2) 中, 压制 110 g 粉末, 然后再在等压的冷压机 (2000 Kg/cm^2) 中压制。

—该样品的密度: 理论密度的 52% 。

按下列热操作过程进行烧结:

—加热至 800°C : $20^\circ\text{C}/\text{小时}$

—在 800°C 保持的时间: 2 小时

—加热至 1500°C : $100^\circ\text{C}/\text{小时}$

—在 1500°C 保持的时间: 2 小时

—冷却: $100^\circ\text{C}/\text{小时}$

烧结产品的密度等于理论密度的 99% 。

用金刚石刀片 (晶粒 150 微米) 将烧结过的产品切成条 ($3 \times 4 \times 50 \text{ mm}$), 然后在一个金刚石盘上 (晶粒 15 微米) 上人工修切其切角。

其平均抗弯强度 (由四点法测量) 等于 817 MPa , 变异系数 10% 。

例 2 5

根据例 2 4 改变添加剂的种类和用量, 在有 2% 的 OPTAPIX PA 4 G^R 和 1% 的合成聚电解质 DOPAPIX^R CE 64 的情况下, 将该产品分散在水中。

烧结样品的抗弯强度为 860 MPa , 变异系数为 10% 。