



GRAD PRO VYNÁLEZY
A OBJEVY

POPIS VYNÁLEZU K AUTORSKÉMU OSVĚDČENÍ

242296
(11) (B1)

(22) Přihlášeno 28 12 84
(21) (PV 10452-84)

(51) Int. Cl.⁴
C 01 F 7/34

(40) Zveřejněno 22 08 85

(45) Vydáno 15 09 87

(75)
Autor vynálezu

RYTÍŘ ZDENĚK RNDr.; TESÁK VLADISLAV; KLOFCOVÁ MILUŠE;
DOLEJŠ VÁCLAV ing. CSc., ÚSTÍ nad Labem

(54) Způsob přípravy suroviny pro směsnou keramiku na bázi oxidu
hlinitého s příměsí

1

2

Způsob přípravy oxidu hlinitého obsahujícího příměsí oxidů kovů, tvořících alkoxidy, jehož podstata spočívá v tom, že se homogenní kapalná směs nejvýše čtyřuhlíkatých alkoxidů rozloží za vzniku směsi hydratovaných oxidů kovů a/nebo oxidů kovů, která se podrobí jednostupňové až dvoustupňové kalcinaci při teplotě 400 až 1400 °C.

Vynález se týká způsobu přípravy suroviny pro směsnou keramiku na bázi oxidu hlinitého s příměsemi.

Polykrystalické keramické materiály na bázi velmi čistého oxidu hlinitého mají při některých aplikacích omezené použití vzhledem k nízké tepelné vodivosti a některým nepříznivým mechanickým vlastnostem. Tyto nežádoucí vlastnosti se například u keramických obráběcích nástrojů odstraňují tím, že základní surovina, práškový oxid hlinitý je dopován příměsí oxidů kovů, například TiO_2 , ZrO_2 , MgO v množství desetin až desítek procent hmotnosti. Tuto směsnou surovinu nelze však připravit pouhým smísením oxidů kovů v práškovém stavu a homogenizací této směsi. Ke smísení oxidů musí dojít na mikrokrytalické až molekulární úrovni, k čemuž přispívá proces přípravy směsi tepelným rozkladem zhomogenizované směsi solí příslušných kovů, nejčastěji krystalohydrátů síranů. Během jejich tepelného rozkladu vznikají krystalické mikroagregáty o chemickém složení odpovídajícímu přibližně poměru výchozích solí.

Nevýhodou tohoto způsobu je v některých případech omezený stupeň homogenity směsi (například $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{ZrO}_2$), vysoká kalcinační teplota síranů (více než $1\,000\text{ }^\circ\text{C}$), nutnost následného převedení nízkoteplotních modifikací oxidů na vysokoteplotní další kalcinací za teploty až $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$, uvolňování exhalací SO_2 a SO_3 a poměrně vysoké nároky na chemickou čistotu výchozích komponent, tedy příslušných solí kovů.

Způsob přípravy homogenní směsi Al_2O_3 s příměsemi kovových oxidů podle vynálezu odstraňuje zcela tyto uvedené nevýhody tím, že tato surovina pro směsnou keramiku se připravuje z homogenní kapalně směsi nejvýše čtyřuhlíkatých alkoxidů příslušných kovů, která se podrobí hydrolytickému rozkladu za vzniku směsi hydratovaných oxidů kovů a/nebo oxidů kovů zhomogenizovaných na molekulární úrovni.

Jako alkoxidy kovů lze použít sloučeniny typu $\text{M}^n\{\text{OR}\}_n$, kde **M** je příslušný kov (Al, Ti, Zr, Mg a podobně), **n** jeho mocenství a **R** příslušný organický radikál, jako například etyl, propyl a butyl apod. Potřebné alkoxidy lze připravit například působením příslušného alkoholu ROH na příslušný kov (Al, Mg) nebo alkoholýzou příslušných chloridů nebo dialkylaminů kovů (Ti, Zr) a to buď odděleně, nebo společně. Alkoxidy těchto kovů jsou uchovány jako kapaliny neomezeně mísitelné za přítomnosti rozpouštědla, jakým je například benzen, xylén, nebo příslušný alkohol $\text{R}-\text{OH}$. Tak se vytvoří směs alkoxidů kovů odpovídající žádanému poměru kovů v konečné práškové směsné surovině.

Tuto homogenní kapalnou směs lze podrobit několika typům rozkladu, jako je hydrolyza, pyrolýza či spalování, z nichž nejvhodnější je hydrolyza.

Hydrolyzou vznikají u Al a Mg převážně

hydratované oxidy, u kovů M^{IV} (Ti, Zr) převážně oxidy. Zhydrolyzovaná směs hydratovaných oxidů a oxidů kovů se převede tepelným rozkladem po jejich oddělení z reakční směsi na práškovou homogenní směs oxidů, která tvoří vlastní surovinu pro směsnou keramiku.

V procesu hydrolyzy alkoxidů kovů lze s výhodou regulovat velikost zrna práškové suroviny například mícháním, hydrolyzou na rozhraní fází voda-rozpouštědlo, přítomností povrchově aktivních látek, působením ultrazvuku či jiných dezintegračních metod. Další výhodou hydrolytického rozkladu alkoxidů je možnost regenerace všech rozpouštědel.

Výhodou způsobu přípravy směsné suroviny podle vynálezu je naprostá homogenita směsi oxidů kovů, minimální nároky na čistotu výchozích látek, nízká kalcinační teplota u směsi hydratovaných oxidů a oxidů kovů, pohybující se do $600\text{ }^\circ\text{C}$, možnost regenerace všech rozpouštědel a celkový bezexhalační postup přípravy. První nízkoteplotní kalcinací vzniklé nízkoteplotní modifikace oxidů kovů lze převést na vysokoteplotní kalcinaci při teplotě až $1\,400\text{ }^\circ\text{C}$.

Příklad 1

Kapalná směs izobutanolátů hlinitého a titaničitého obsahující přebytek izobutanolu a stejný objem xylenu s poměrem kovů Al : Ti (molárně) 1 : 0,02 byla hydrolyzována vodou za současného působení ultrazvuku. Ze vzniklé vodní suspenze byla destilací oddělena organická rozpouštědla a vlastní vodná suspenze směsi hydrolovaných oxidů a oxidů Al a Ti byla usušena v rozprašovací sušárně. Získaná prášková směs byla kalcinována při teplotě $550\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Vzniklá prášková směsná surovina měla střední velikost zrna $13,5\text{ }\mu\text{m}$ a obsahovala 3 % TiO_2 .

Příklad 2

Kapalná směs izopropanolátů hlinitého, hořečnatého, titaničitého a zirkoničitého obsahující uvedené kovy v molárních poměrech 1 : 0,01 : 0,02 : 0,1 byla za přítomnosti xylenu, o témž objemu jako směs alkoholátů, byla podrobena hydrolyze. Prostředí pro hydrolyzu tvořil 1% vodný roztok peroxidu vodíku umístěný v ultrazvukové vaně vyhřáté na $50\text{ }^\circ\text{C}$. Do tohoto prostředí byla za intenzivního míchání dávkována $25\text{ }^\circ\text{C}$ teplá kapalná směs alkoholátů rychlostí 10 ml za minutu. Po ukončení hydrolyzy byl xylén a izopropanol oddělen destilací a vodná suspenze hydratovaných oxidů a oxidů kovů byla zfiltrována, pevná fáze promyta a vakuově usušena. Poté byla prášková směs kalcinována při teplotě $800\text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 1 hodiny. Střední velikost zrna práškové směsné suroviny byla $15,2\text{ }\mu\text{m}$ a směs obsahovala 0,6 % MgO , 2,45 % TiO_2 a 18,8 % ZrO_2 .

Příklad 3

Kapalná směs alkoholátů kovů podle příkladu 2 bez přítomnosti dalších dodatečných rozpouštědel byla termicky rozkládána v destilační aparatuře za atmosférického tla-

ku při teplotě 150 až 300 °C. Produkty rozkladu byla směs kovových oxidů Al_2O_3 , MgO , TiO_2 a ZrO_2 , dále izopropanol a olefiny. Rentgenová difrakce prokázala amorfni strukturu práškové suroviny, jejíž střední velikost zrna byla 20,8 μm .

PŘEDMĚT VYNÁLEZU

Způsob přípravy suroviny pro směsnou keramiku na bázi oxidu hlinitého s příměsími oxidů kovů tvořících alkoxidy v množství 0,1 až 30 % hmotnosti vyznačený tím, že homogenní kapalná směs nejvýše čtyřuhlíkatých alkoxidů příslušných kovů se rozlo-

ží za vzniku směsi hydratovaných oxidů kovů a/nebo oxidů kovů zhomogenizovaných na mikrokystalické až molekulární úrovni, která se podrobí jednostupňové až dvoustupňové kalcinaci při teplotě 400 až 1400 °C.