

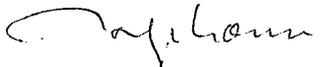


INSTITUTO NACIONAL DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

DIRECÇÃO DE SERVIÇOS DE PATENTES

CAMPO DAS CEBOLAS, 1100 LISBOA  
TEL.: 888 51 51 / 2 / 3 TELEX: 18356 INPI  
TELEFAX: 87 53 08

FOLHA DO RESUMO

Modalidade e n.º (11)	T D	Data do pedido: (22)	Classificação Internacional (51)
97.607 B			
Requerente (71): RHÔNE-POULENC CHIMIE, francesa, industrial, com sede em 25, Quai Paul Doumer, 92408 Courbevoie Cedex, França			
Inventores (72): JEAN-FRANÇOIS BAUMARD, MARCEL BONCOEUR, GILLES GASNIER e LOUIS MINJOLLE			
Reivindicação de prioridade(s) (30)			Figura (para interpretação do resumo)
Data do pedido	País de Origem	N.º de pedido	
11.05.1990	FR	90 05888	
Epígrafe: (54) "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO PARA ARTIGOS DE CERÂMICA À BASE DE ÓXIDO DE ÍTRIO"			
Resumo: (máx. 150 palavras) (57) <p>A presente invenção refere-se a uma composição para artigos de cerâmica à base de óxido de ítrio que compreende óxido de titânio.</p> <p>O processo para a sua preparação consiste em misturar intimamente o óxido de ítrio e pelo menos um óxido de titânio e em secar eventualmente a mistura resultante.</p> <p>A composição assim obtida pode ser fritada para originar um produto cerâmico especialmente útil no domínio de metalurgia.</p> <p style="text-align: right;"> (Dr. Jorge Garin)</p>			

NÃO PREENCHER AS ZONAS SOMBREADAS

4

**"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA COMPOSIÇÃO PARA ARTIGOS DE  
CERÂMICA À BASE DE ÓXIDO DE ÍTRIO"**

A presente invenção tem como objecto uma composição destinada à fabricação de artigos cerâmicos. Visa igualmente os seus processos de obtenção e a sua utilização na fabricação de objectos cerâmicos fritos.

A utilização de óxido de ítrio sozinho como pó para artigos cerâmicos não permite obter um material cerâmico satisfatório porque o crescimento dos grânulos se efectua rapidamente demais no decurso da sua densificação. É então necessário fritar o material a uma temperatura muito elevada, geralmente superior a  $1700^{\circ}$  C. Sem o auxílio de uma pressão exterior, conseguida, por exemplo, por meio de fritagem sob a acção de carga ou por meio de uma compactação isostática a quente, a densidade fica limitada pela porosidade intragranular a cerca de 95 % da densidade teórica. Esta porosidade residual e o tamanho dos grãos são prejudiciais para as propriedades, em particular para as propriedades mecânicas.

O problema que se põe é acelerar o processo de densificação em relação ao do crescimento dos grânulos. Seria assim possível obter artigos cerâmicos com densidades elevadas a temperaturas mais baixas, densidades finais mais próximas da densidade teórica e uma microestrutura melhorada.

O objectivo da presente invenção é, portanto, proporcionar uma formulação que favoreça a aptidão para a fritagem do pó de óxido de ítrio.

A requerente descobriu agora, e isso constitui o objecto da presente invenção, uma composição à base de óxido de ítrio destinada à preparação de um artigo cerâmico fritado, caracterizado pelo facto de compreender óxido de ítrio e, pelo menos, um óxido de titânio ou os precursores dos referidos óxidos.

Por precursores de óxido de ítrio e de óxido de titânio, entendem-se quaisquer compostos de ítrio ou de titânio (sais minerais ou orgânicos, hidróxidos, etc.) susceptíveis de originar uma fase de óxido nas condições de fabricação do artigo cerâmico fritado.

Por óxido de titânio, entende-se o óxido de titânio  $TiO_2$  e/ou um óxido misto Ti-Y, tal como  $Y_2TiO_5$  e/ou  $Y_2Ti_2O_7$ .

De acordo com a presente invenção, a requerente descobriu que a presença do ião titânio durante a fritagem do óxido de ítrio facilita e aumenta a densificação do óxido de ítrio, para uma dada temperatura de fritagem.

Por outras palavras, é possível obter, de acordo com a presente invenção, um artigo cerâmico com uma densificação determinada a uma temperatura de fritagem inferior à temperatura de fritagem de um pó que contém apenas óxido de ítrio.

A proporção entre iões de titânio, expressos como  $TiO_2$  e de ítrio, expresso como  $Y_2O_3$ , pode variar dentre limites afastados. No entanto, é conveniente utilizá-los nas seguintes proporções :

- entre 0,01 % e 20 % em peso de  $TiO_2$ ;
- entre 80 % e 99,9 % em peso de  $Y_2O_3$ .

Uma composição preferida tem as seguintes proporções :

- entre 0,02 % e 10 % em peso de  $TiO_2$ ,
- entre 90 % e 99,98 % em peso de  $Y_2O_3$ .

A composição que constitui o objecto da presente invenção destina-se à formação de artigos cerâmicos fritos. Pode assumir diversas formas essencialmente ligadas com a sua maneira de preparação, que será pormenorizadamente descrita mais adiante na presente memória descritiva.

Esta composição pode ser completamente constituída por óxido, isto é, conter o óxido de ítrio e o óxido de titânio sob a forma de um óxido simples, eventualmente de um óxido misto  $Y_2TiO_5$ ,  $Y_2Ti_2O_7$ .

Pode ainda apresentar-se sob a forma de uma mistura de óxido de ítrio com um precursor de óxido de titânio.

É igualmente possível que o ítrio e o titânio estejam ambos sob a forma de precursor no caso da utilização de um coprecipitado.

Em todos os casos, haverá transformação do precursor de óxido no seu correspondente óxido, quer durante uma operação prévia de calcinação. se assim se pretender, quer durante a fritagem da composição, com o fim de se obter um objectivo cerâmico frito.

Como se mencionou anteriormente, a composição para artigos cerâmicos de acordo com a presente invenção pode ser

preparada de acordo com diversas vias.

Uma primeira variante da presente invenção consiste numa técnica de "chamotagem" ("chamottage"). Efectua-se a mistura íntima do óxido de ítrio com pelo menos um óxido de titânio e eventualmente uma secagem.

O óxido de ítrio empregado de acordo com a presente invenção é um produto conhecido e descrito na literatura.

Ele pode ser preparado, em particular, por aquecimento ao ar a temperaturas compreendidas entre 400° C e 1 000° C do hidróxido de ítrio ou de certos sais oxigenados de ítrio tais como nitratos, sulfatos, carbonatos, oxalatos, acetatos (veja-se Paul Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tomo VII).

É preferível que o óxido de ítrio empregado seja de um elevado grau de pureza, de preferência superior a 99 %.

Quanto ao óxido de titânio, pode-se empregar monóxido de titânio, sesquióxido de titânio, dióxido de titânio sob a forma de anatase ou de rútilo.

É igualmente possível proporcionar os iões titânio sob a forma de um óxido misto de ítrio e de titânio e, em particular,  $Y_2TiO_5$  e  $Y_2Ti_2O_7$ . Estes óxidos são obtidos, por exemplo, por

chamotagem de uma mistura de óxidos de titânio e de ítrio, nas proporções convenientes, à temperatura de cerca de 1 300° C.

É igualmente possível empregar uma mistura dos óxidos mencionados antes.

A proporção dos diferentes óxidos utilizados é tal que se obtenham as percentagens ponderais definidas antes .

Os diversos pós de óxidos são, se isso for necessário, desaglomerados a fim de não apresentarem aglomerados duros. É desejável que possuam uma granulometria tal que o seu diâmetro médio seja inferior ou igual a 1 micrômetro, sendo a análise granulométrica efectuada com o auxílio do aparelho SEDIGRAPH 5000 D, que mede a distribuição das partículas em suspensão.

Define-se o diâmetro médio como sendo um diâmetro tal que 50 % em peso das partículas tenham um diâmetro superior ou inferior ao diâmetro médio.

A fim de conseguir-se atingir a granulometria pretendida para os pós, realiza-se, na maior parte das vezes, uma moagem que pode ser efectuada por via húmida ou por via seca.

É possível utilizar a moagem com jacto de ar mas, na maior parte das vezes, utiliza-se a moagem de acordo com uma

maneira clássica a seco ou em suspensão, na presença ou não dos aditivos habituais destas técnicas, tais como agentes de moagem, agentes dispersantes.

De acordo com uma maneira preferencial, a moagem dos pós de óxidos efectua-se em suspensão em água ou num líquido orgânico, tal como um álcool, por exemplo, metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, ou um aldeído ou uma cetona, tal como, por exemplo, benzaldeído, eventualmente na presença de um agente dispersante, como, por exemplo, hexametafosfato de sódio, silicato de sódio, trietanolamina, poliacrilatos de amónio, glicóis, tais como propilenoglicol, dietilenoglicol, trietilenoglicol, etc..

À saída desta operação de moagem, obtém-se uma mistura que pode conter entre 40 % e 80 % de água ou de líquido orgânico. É então desejável eliminar este líquido por secagem.

A secagem efectua-se a uma temperatura que depende do líquido a eliminar e que, na maior parte das vezes, está compreendida entre 20° C e 400° C, mas, de preferência, entre 20° C e 150° C. Esta operação pode realizar-se ao ar ou sob pressão reduzida, por exemplo entre 1 e 100 mm de mercúrio (133,3322 Pa e 13332,2 Pa).



Pode efectuar-se, em particular, de acordo com a técnica de atomização, isto é, por pulverização numa corrente de ar quente cuja temperatura é escolhida de maneira a ficar compreendida dentro do intervalo citado antes.

A duração da secagem depende da quantidade de líquido a eliminar e da técnica utilizada. Pode variar portanto entre limites afastados, por exemplo, entre quinze minutos e quarenta e oito horas.

Uma outra forma de realização da presente invenção consiste em preparar a composição para os artigos cerâmicos de acordo com um processo de coprecipitação, que consiste :

- a) em efectuar uma coprecipitação de um composto de ítrio e de titânio a partir de uma solução de sais solúveis dos elementos citados antes,
- b) em separar o coprecipitado assim obtido e
- c) em seguida, eventualmente calciná-lo.

Na primeira operação do processo de acordo com a presente invenção, coprecipita-se o ítrio e o titânio.



As soluções dos sais solúveis de partida podem ser soluções aquosas ou orgânicas de compostos minerais ou organo-metálicos.

Pelo que diz respeito ao dissolvente orgânico, este é escolhido entre os dissolventes miscíveis com água, de preferência um álcool alifático com um a quatro átomos de carbono, ou um glicol tal como, por exemplo, etilenoglicol ou dietilenoglicol.

As soluções dos sais solúveis de ítrio que se utilizam como composições de partida são, de preferência, soluções de nitrato, de cloreto e/ou de sulfato de ítrio.

O sal de ítrio é escolhido de tal maneira que não contenha impurezas que possam passar para o produto calcinado. Pode ser vantajoso empregar um sal de ítrio que possua um grau de pureza superior a 99 %.

A concentração do sal de ítrio presente na solução não é um factor crítico de acordo com a presente invenção e pode variar entre limites afastados; prefere-se uma concentração compreendida entre 0,2 e 4 moles por litro.

Pelo que diz respeito aos sais de titânio, indica-se seguidamente uma lista não limitativa dos compostos susceptíveis de ser utilizados: cloreto de titânio, oxiclreto de titânio, um



alcoolato de titânio derivado de um álcool alifático com um a quatro átomos de carbono, tal como, por exemplo, tetrametilato, tetra-etilato, tetra-n-propilato, tetra-isopropilato, tetra-n-butilato, tetra-isobutilato de titânio. O sal de titânio é escolhido preferivelmente de modo a ter uma grande pureza, tal como acontece com o sal de ítrio.

A concentração do sal de titânio presente na solução não é crítica e pode igualmente variar, de preferência, entre 0,002 e 0,04 mole por litro.

A mistura dos diferentes compostos mencionados antes efectua-se por uma ordem qualquer, cujas proporções são tais que se obtenham as percentagens ponderais definidas antes.

Como compostos de ítrio e de titânio que se podem precipitar, podem citar-se, em particular, os hidróxidos, os oxalatos e os carbonatos.

A coprecipitação dos hidróxidos pode efectuar-se por mistura de uma solução dos sais solúveis com uma solução básica.

A solução básica utilizada pode ser, em particular, uma solução aquosa de amoníaco ou de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio. Utiliza-se, de preferência, uma solução de

amoníaco. O factor de normalidade da solução básica utilizada não é crítico, de acordo com a presente invenção, podendo variar entre limites afastados; no entanto, vantajosamente, está compreendido entre 1 e 5 N, de preferência entre 2 e 3 normal.

A proporção entre a solução básica e a solução dos sais solúveis de ítrio e de titânio deve ser tal que o número de equivalentes básicos seja igual ou superior ao número de equivalentes de ítrio e de titânio. O pH da mistura reaccional não é crítico e pode variar entre 7 e cerca de 14. Vantajosamente, está compreendido entre 9 e 10.

A temperatura do meio reaccional está geralmente compreendida, de preferência, entre 10° C e 95° C.

Obtém-se um coprecipitado misto de hidróxidos de ítrio e de titânio.

Uma outra maneira de realizar a precipitação de acordo com a presente invenção pode ser, em particular, a coprecipitação oxálica.

As soluções dos sais de ítrio e de titânio correspondem às características citadas antes.

Pelo que diz respeito ao agente precipitante, pode utilizar-se o ácido oxálico ou os seus sais, de preferência os seus sais de amónio, sob a forma anidra ou hidratada.

Pode utilizar-se sob a forma cristalizada ou sob a forma de solução aquosa.

Neste caso, a concentração, expressa em ácido oxálico, pode variar entre 0,8 e 3 moles por litro, de preferência entre 0,3 e 1 mole por litro.

A proporção entre a solução oxálica e a solução dos sais solúveis de ítrio e de titânio é tal que o número de equivalentes de ácido oxálico seja igual ou superior ao número de equivalentes de ítrio e de titânio. Pode utilizar-se um excesso que constitua até 50 % de excesso em relação ao valor estequiométrico.

A coprecipitação efectua-se a temperaturas compreendidas entre 10<sup>o</sup> C e 95<sup>o</sup> C e a um valor do pH compreendido entre 5,5 e 6.

Obtém-se um coprecipitado de oxalatos de ítrio e de titânio.

A segunda fase do processo consiste em separar o coprecipitado da suspensão obtida. Esta separação pode efectuar-se de acordo com as técnicas clássicas de separação líquido/sólido, tais como decantação, sedimentação, filtração e/ou centrifugação.

Segundo uma variante do processo de acordo com a presente invenção, o coprecipitado separado pode ser seguidamente lavado com água.

O produto obtido depois da separação e, eventualmente, da lavagem, pode ser seguidamente seco nas condições descritas antes. A temperatura de secagem está compreendida, de preferência, entre 20° C e 150° C, variando o tempo de secagem, de preferência, entre quinze minutos e quarenta e oito horas.

O produto seco pode ser seguidamente calcinado.

A calcinação realiza-se geralmente a uma temperatura compreendida entre 400° C e 600° C.

A duração da calcinação pode variar entre trinta minutos e vinte e quatro horas, por exemplo, e, de preferência, entre uma e treze horas.

A duração da calcinação está correlacionada com a temperatura e pode ser tanto mais curta quanto mais elevada for a temperatura de calcinação.

Uma outra variante do processo de realização da presente invenção consiste em utilizar a técnica de impregnação do óxido de ítrio com o auxílio de uma solução de pelo menos um sal de titânio decomponível por acção do calor com formação de óxido, que se denomina, de maneira simplificada, precursor de óxido.

A título de precursores de óxido, podem utilizar-se os sais solúveis referidos antes utilizados sob a forma de solução aquosa ou orgânica, como se descreveu antes.

A concentração da solução do precursor de óxido depende da solubilidade do referido precursor.

De uma maneira prática, pode realizar-se a impregnação introduzindo um sal solúvel de titânio durante a desaglomeração do óxido de ítrio em meio alcoólico, por exemplo introduzindo um composto organo-metálico de titânio, como, por exemplo, tetrabutylato ou tetra-isopropilato e hidrolisando este composto organo-metálico por adição de água. Os pós de óxidos em suspensão são então secos como no caso da técnica da chamotagem. A secagem e a calcinação podem realizar-se de acordo com as condições citadas antes.

As composições de acordo com a presente invenção obtidas segundo as diferentes vias destinam-se à fabricação de

objectos cerâmicos. Possuem, de preferência, uma granulometria de tal maneira que o seu diâmetro médio seja inferior ou igual a cerca de 1 micrómetro, com uma distribuição de tamanhos dos grânulos o mais possível monomodal.

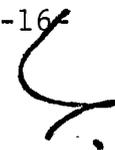
As composições descritas antes são moldadas por processos conhecidos, tais como prensagem uniaxial, isostática ou ainda por vazamento ou injeção.

O objectivo é então cozido a fim de sofrer a densificação necessária à formação do artigo cerâmico fritado de acordo com a presente invenção.

Um outro objecto da presente invenção é constituído pelos artigos cerâmicos fritos tendo um peso específico elevado e compreendendo essencialmente entre 80 % e 99,99 % em peso aproximadamente de ítrio, expresso sob a forma de óxido de ítrio, e entre 0,01 % e 20 % em peso aproximadamente de titânio, expresso como  $TiO_2$ .

O peso específico teórico do óxido de ítrio é igual a  $5,031 \text{ g/cm}^3$ .

O artigo cerâmico fritado obtido a partir da composição de acordo com a presente invenção possui um peso específico que é pelo menos igual a  $4,50 \text{ g/cm}^3$ , o que corresponde a uma densidade



que representa 90 % da densidade teórica determinada em função dos parâmetros da malha.

É vantajoso que o objecto cerâmico fritado apresente uma composição tal que contenha 90 % a 99,98 % em peso aproximadamente de óxido de ítrio e entre 0,02 % e 10 % em peso de óxido de titânio.

Os objectos cerâmicos assim obtidos possuem então um peso específico muito próximo do peso específico teórico que se situa, de preferência, acima de  $4,78 \text{ g/cm}^3$ , o que corresponde a uma densidade que representa entre 95 % e 100 % da densidade teórica.

Depois de se conferir a forma, o objecto obtido é então fritado no decurso de um ciclo térmico cuja temperatura varia entre a temperatura ambiente e  $1700^\circ \text{C}$ , de preferência entre a temperatura ambiente e  $1550^\circ \text{C}$  e mantém-se a temperatura quando ela atinge um valor compreendido entre  $1300^\circ \text{C}$  e  $1550^\circ \text{C}$  durante um intervalo de tempo que depende da temperatura e da microestrutura pretendida. Para mais pormenores sobre este patamar de temperaturas, faz-se referência aos Exemplos.

É de assinalar que se obtêm densidades muito grandes para temperaturas de fritagem moderadas. Nota-se uma diminuição da temperatura de fritagem de  $300^\circ \text{C}$  a  $400^\circ \text{C}$  em relação à tempe-



ratura necessária para fritar o óxido de ítrio sozinho.

Além disso, os objectos cerâmicos fritos possuem uma microestrutura muito boa, sem apresentarem um crescimento exagerado dos grânulos.

A título ilustrativo, pode fazer-se referência às Figuras 1 e 2, que representam fotografias tiradas com microscópio electrónico de varrimento (com ampliações respectivamente iguais a 5 000 e 10 000 vezes) de diferentes produtos cerâmicos.

A Figura 1 evidencia a microestrutura de um artigo cerâmico constituído por óxido de ítrio sozinho e frito a  $1\ 500^{\circ}$  C.

A Figura 2 mostra a microestrutura de um pó frito a  $1\ 500^{\circ}$  C que contém 99 % de  $Y_2O_3$  e 1 % de  $TiO_3$ . No Exemplo 1, encontram-se mais pormenores relativamente à sua preparação.

Da comparação entre a Figura 1 e a Figura 2, conclui-se que a presença dos aditivos de fritagem referidos antes melhora notavelmente a microestrutura do material cerâmico obtido.

Devido às suas boas propriedades, as composições de acordo com a presente invenção podem servir em particular como matérias-primas para a fabricação de artigos cerâmicos, como

agentes de reforço de alumina e como corpos de moagem. Podem ser igualmente utilizadas no domínio da metalurgia, em particular para a realização de cadinhos e de filtros para metais líquidos.

Os Exemplos que se descrevem seguidamente ilustram a invenção sem no entanto a limitarem.

Nos Exemplos, as percentagens referidas são expressas em peso.

### EXEMPLOS

#### EXEMPLO 1 a 3

Neste Exemplo, prepara-se a composição de acordo com a presente invenção por mistura de pó de óxido de ítrio e de pó de óxido de titânio.

Num moínho com bolas de zircónio (ATTRITOR), que roda a 400 rotações por minuto, efectua-se a mistura dos seguintes pós no seio de etanol utilizado em quantidade equivalente à carga :

- óxido de ítrio utilizado comercializado pela Sociéte Rhône-Poulenc, que possui um diâmetro médio de partículas, medido com Sedigraph, igual a 3,4 micrómetros e tendo uma pureza igual a 99,99 % (qualidade luminófora),

- Óxido de titânio  $TiO_2$  anatase tendo um diâmetro médio das partículas igual a 8,5 micrómetros e uma pureza superior a 99 %.

Começa-se por introduzir no moinho 50 gramas de óxido de ítrio que são moídos durante uma hora no seio de etanol, utilizado na proporção igual a 60 %.

Em seguida, adiciona-se o óxido de titânio na quantidade adequada definida no Quadro I e efectua-se uma moagem simultânea durante trinta minutos.

Elimina-se o etanol e a água por evaporação num evaporador sob pressão reduzida, conseguida por meio de trompa de água.

Obtém-se uma composição com a forma de pó, que é submetida a peneiração que permite eliminar os aglomerados de diâmetro superior a 400 micrómetros.

Em seguida, é transformada em pastilhas sob uma pressão de 150 MPa e submete-se à operação de fritagem.

Faz-se subir progressivamente a temperatura à velocidade de aquecimento igual a  $20^{\circ} C$  por minuto, até atingir a temperatura de  $1\ 000^{\circ} C$  e depois igual a  $3^{\circ} C$  por minuto até à

temperatura de fritagem de  $1\ 500^{\circ}\text{C}$ ; mantém-se a mencionada temperatura durante três horas.

Os resultados obtidos estão indicados no Quadro I seguinte.

QUADRO I

Exemplo	1	2	3
% de $\text{TiO}_2$	1	3	10
d	4,83	4,88	4,93
dr %	96 %	97 %	98 %

Neste Quadro, o símbolo d representa a densidade do material cerâmico obtido, medida pela técnica de Arquimedes, utilizando água permutada como líquido e o símbolo dr é a densidade relativa expressa em percentagem da densidade teórica calculada de acordo com a hipótese de uma mistura bifásica  $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{TiO}_5$ .

O material cerâmico obtido apresenta uma boa microestrutura.



Este material possui grãos sensivelmente com a mesma forma e apresenta uma distribuição de tamanhos uniforme, que varia entre 1 e 5 micrômetros, depois de fritagem a 1 500° C.

#### EXEMPLOS 4 e 5

Nos Exemplos que se descrevem seguidamente, prepara-se uma composição que contém óxido de ítrio e óxido de titânio de acordo com uma técnica de impregnação.

Efectua-se a mistura de 50 gramas de óxido de ítrio com 50 centímetros cúbicos de etanol. Adiciona-se em seguida 0,425 grama de tetra-n-butilato de titânio, o que corresponde a 0,2 % de  $TiO_2$ .

Submete-se o conjunto a uma operação de moagem num moinho de bolas de zircônio (ATTRITOR), que roda a 200 rotações por minuto durante quinze minutos.

Adicionam-se seguidamente 10 centímetros cúbicos de água destilada e prossegue-se a operação de moagem durante uma hora e quarenta e cinco minutos.

Elimina-se o etanol e a água por evaporação num evaporador sob pressão reduzida provocada por trompa de água.

Obtém-se uma composição sob a forma de pó, que é peneirada através de um peneiro de 100 micrômetros.

Em seguida, é transformada em pastilhas sob uma pressão de 150 MPa e submetida a uma operação de fritagem.

Faz-se subir progressivamente a temperatura com a velocidade de 15° C por minuto até 1 100° C e depois, com uma velocidade de 5° C por minuto, até à temperatura de fritagem de 1 500° C; mantém-se esta temperatura durante três horas.

Os resultados obtidos estão indicados no Quadro II.

QUADRO II

Exemplo	4	5
% de TiO <sub>2</sub>	0,2	1
d	4,83	5,01
dr %	96,0 %	99,5 %

EXEMPLOS 6 e 7

De acordo com este Exemplo, prepara-se a composição de acordo com a presente invenção a partir de óxido de ítrio e de  $Y_2Ti_2O_5$ .

Num moinho de esferas de zircônio, rodando a 200 rotações por minuto, efectua-se a moagem simultânea durante duas horas no seio de etanol, de  $Y_2O_3$  e  $Y_2Ti_2O_5$ , empregados nas proporções indicadas no Quadro III.

Elimina-se o etanol e a água por evaporação num evaporador sob pressão reduzida, provocada por trompa de água.

Obtém-se um pó, que é peneirado através de um peneiro de 100 micrômetros.

É em seguida transformado em pastilhas sob uma pressão de 150 MPa.

Procede-se à fritagem nas condições dos Exemplos 4 e 5 (temperatura da fritagem = 1 500° C).

Os resultados obtidos estão indicados no Quadro III.



QUADRO III

Exemplo	6	7
% de TiO <sub>2</sub>	0,2	1
d	4,79	5,02
dr %	95,2 %	99,8 %



REIVINDICAÇÕES

1.- Processo para a preparação de uma composição para artigos de cerâmica à base de óxido de ítrio, a qual compreende óxido de ítrio e pelo menos um óxido de titânio ou os precursores dos referidos óxidos, caracterizado pelo facto de se misturar intimamente óxido de ítrio e pelo menos um óxido de titânio e, eventualmente, de se secar a mistura obtida, utilizando-se:

- entre 0,01 e 20% em peso de  $TiO_2$  e
- entre 80 e 99,99% em peso de  $Y_2O_3$ .

2.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de o óxido de titânio ser  $TiO_2$  e/ou  $Y_2TiO_5$  e/ou  $Y_2Ti_2O_7$ .

...

3.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de se incluir óxido de ítrio e óxido de titânio e/ou um óxido misto de ítrio-titânio; óxido de ítrio e um precursor de óxido de titânio, encontrando-se o óxido de ítrio e o óxido de titânio ambos sob a forma de precursores de óxido.

4.- Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado pelo facto de o precursor de óxido de titânio ser um sal de titânio ou um alcoolato de titânio; e os precursores de óxido de ítrio e de titânio serem um coprecipitado de hidróxido, oxalato ou carbonato.

5.- Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo facto de se incluir:

- entre 0,02 e 10% em peso de  $TiO_2$  e
- entre 90 e 99,98% em peso de  $Y_2O_3$ .

6.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os óxidos de ítrio e de titânio possuírem uma pureza superior a 99%.

7.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo facto de os pós de óxidos possuírem uma granulometria tal que o diâmetro médio seja igual ou menor do que 1 micrómetro.

8.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 7, caracterizado pelo facto de o óxido de titânio poder ser um monóxido de titânio, um sesquióxido de titânio, um dióxido de titânio sob a forma de anatase ou de rútilo ou um óxido misto  $Y_2TiO_5$  e/ou  $Y_2TiO_7$ .

9.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 8, caracterizado pelo facto de se realizar a mistura íntima por moagem em húmido ou em seco.

10.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 1 a 9, caracterizado pelo facto de se efectuar a secagem a uma temperatura compreendida entre 20 e 150°C.

11.- Processo para a preparação de uma composição para artigos cerâmicos referida numa das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto:

a) de se efectuar uma coprecipitação de compostos de ítrio e de titânio a partir de uma solução de sais solúveis dos elementos citados;

b) de se separar o coprecipitado obtido; e

c) eventualmente, de se calcinar este último.

12.- Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de a solução de sal solúvel de ítrio poder

ser uma solução de nitrato, cloreto e/ou sulfato.

13.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 11 e 12, caracterizado pelo facto de o sal solúvel de titânio poder ser o cloreto de titânio, o oxicloreto de titânio ou um alcoolato de titânio derivado de um álcool alifático com 1 a 4 átomos de carbono.

14.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 12 e 13, caracterizado pelo facto de os mencionados sais estarem em solução aquosa ou em solução orgânica.

15.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 11 a 14, caracterizado pelo facto de se coprecipitar os citados elementos sob a forma de hidróxidos, oxalatos ou carbonatos.

16.- Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de se efectuar uma coprecipitação dos hidróxidos por mistura da solução dos sais solúveis dos referidos elementos com uma solução básica.

17.- Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo facto de o pH do meio reaccional estar compreendido entre 9 e 12.



18.- Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo facto de se efectuar uma coprecipitação dos oxalatos por mistura da solução dos sais solúveis dos mencionados elementos com o ácido oxálico ou os seus sais.

19.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelo facto de o agente precipitante ser o oxalato de amónio.

20.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 18 e 19, caracterizado pelo facto de o pH do meio reaccional estar compreendido entre 5,5 e 6.

21.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 11 a 20, caracterizado pelo facto de se efectuar a secagem a uma temperatura compreendida entre 20 e 150°C.

22.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 11 a 20, caracterizado pelo facto de se efectuar a calcinação a uma temperatura compreendida entre 400 e 600°C.

23.- Processo para a preparação de uma composição para artigos cerâmicos definida numa das reivindicações 1 a 5, caracterizado pelo facto de se impregnar o óxido de ítrio com o auxílio de uma solução de pelo menos um sal de titânio e de se



efectuar depois, eventualmente, uma secagem e uma calcinação.

24.- Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo facto de o sal de titânio poder ser o cloreto de titânio, o oxiclreto de titânio ou um alcoolato de titânio derivado de um álcool alifático com 1 a 4 átomos de carbono.

25.- Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado pelo facto de se efectuar a secagem a uma temperatura compreendida entre 20° e 150°C e a calcinação a uma temperatura compreendida entre 400 e 600°C.

26.- Processo para a fabricação de um artigo de cerâmica fritado, caracterizado pelo facto de se submeter uma composição preparada pelo processo de acordo com uma das reivindicações 1 a 5, a uma operação de compressão uniaxial, isostática ou ainda colagem ou injeção e de se submeter depois à cozedura necessária para promover a densificação indispensável para se obter o artigo fritado em questão, o qual compreende essencialmente entre cerca de 80 e 99,99% em peso de ítrio expresso como  $Y_2O_3$  e entre cerca de 0,01 e 20% em peso de titânio expresso como  $TiO_2$ .

27.- Processo de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo facto de o artigo obtido compreender essencialmen-

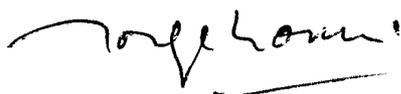
te entre cerca de 90 e 99,98% em peso de ítrio expresso como  $Y_2O_3$  e cerca de 0,02 a 10% em peso de titânio expresso como  $TiO_2$ .

28.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 26 e 27, caracterizado pelo facto de o artigo obtido ter um peso volúmico superior a 4,50 g/cm<sup>3</sup>.

29.- Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo facto de o artigo obtido ter um peso volúmico maior do que 4,78 g/cm<sup>3</sup>.

30.- Processo de acordo com uma qualquer das reivindicações 28 e 29, caracterizado pelo facto de o citado peso volúmico ser obtido após calcinação a uma temperatura compreendida entre 1300 e 1700°C.

O Agente Oficial da Propriedade Industrial



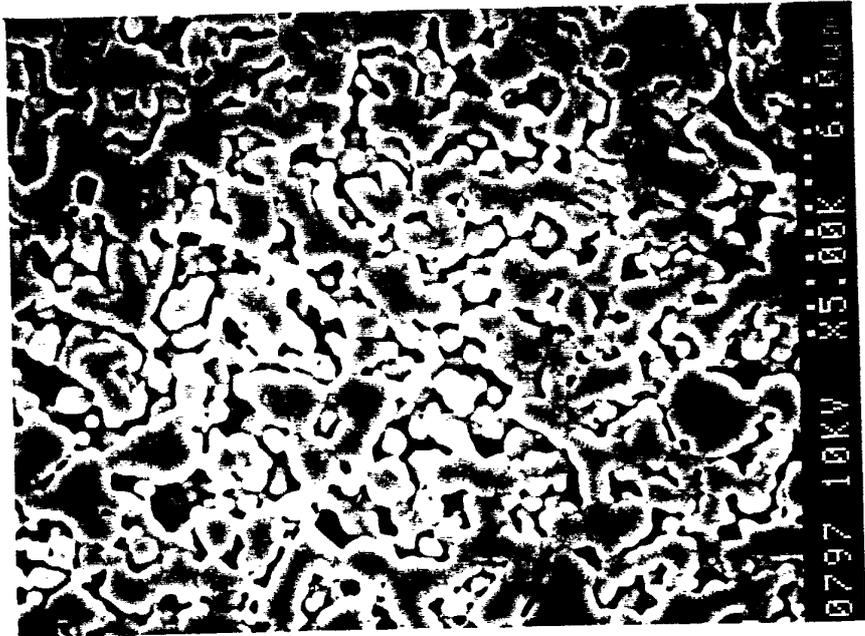


Figure 1

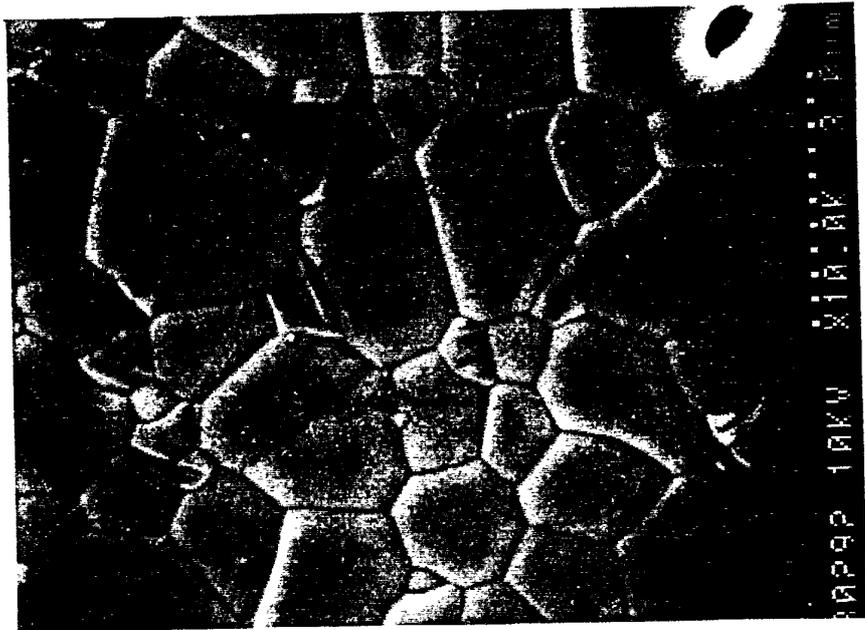


Figure 2

2