

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY** (19) **PL** (11) **163042**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **278721**

(51) IntCl<sup>5</sup>:  
**C04B 35/48**

(22) Data zgłoszenia: **06.04.1989**

(54)

**Stabilizowane tworzywo cyrkonowe**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:  
**15.10.1990 BUP 21/90**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:  
**28.02.1994 WUP 02/94**

(73) Uprawniony z patentu:  
Akademia Górniczo-Hutnicza  
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL

(72) Twórcy wynalazku:  
Marek Danielewski, Kraków, PL  
Krzysztof Haberko, Kraków, PL  
Maria Haberko, Kraków, PL  
Mieczysław Jaśkowski, Słomniki, PL  
Waldemar Pyda, Kraków, PL  
Zbigniew Żurek, Kraków, PL

(57) Stabilizowane tworzywo cyrkonowe zawierające  $ZrO_2$  oraz koncentrat stabilizujący, w którym występują lekkie i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich, **znamiennie tym**, że składa się z 80-97% molowych  $ZrO_2$  oraz 3-20% molowych koncentratu cerowo-lantanowego zawierającego 50-80% molowych  $CeO_2$ , 10-30% molowych  $La_2O_3$  oraz lekkie i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich w tym nie więcej niż 10% molowych  $Y_2O_3$ , pochodzący korzystnie z odpadów powstałych przy produkcji kwasu fosforowego.

PL 163042 B1

# Stabilizowane tworzywo cyrkonowe

## Zastrzeżenie patentowe

Stabilizowane tworzywo cyrkonowe zawierające  $ZrO_2$  oraz koncentrat stabilizujący, w którym występują lekkie i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich, **znamiennie tym**, że składa się z 80-97% molowych  $ZrO_2$  oraz 3-20% molowych koncentratu cerowo-lantanowego zawierającego 50-80% molowych  $CeO_2$ , 10-30% molowych  $La_2O_3$  oraz lekkie i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich w tym nie więcej niż 10% molowych  $Y_2O_3$ , pochodzący korzystnie z odpadów powstałych przy produkcji kwasu fosforowego.

\* \* \*

Przedmiotem wynalazku jest stabilizowane tworzywo cyrkonowe, znajdujące zastosowanie jako materiał konstrukcyjny o dobrych właściwościach mechanicznych, a także jako spieki do budowy ogniw elektrochemicznych.

Znane jest tworzywo cyrkonowe stabilizowane tlenkami  $CaO$ ,  $Y_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $MgO$ , przy czym wymienione stabilizatory stosowane są pojedynczo lub w układzie potrójnym z cyrkonem w ilości 3-12% molowych w stosunku do  $ZrO_2$ . Z opisu patentowego USA nr 3 957 500 znane jest również tworzywo cyrkonowe stabilizowane nieczystym koncentratem itrowym zawierającym 35-70% wagowych  $Y_2O_3$  oraz tlenki ciężkich i lekkich pierwiastków ziem rzadkich. Koncentrat mieszano z  $ZrO_2$  w ilości zapewniającej uzyskanie stężenia tlenków stabilizujących przynajmniej 3% molowych w przeliczeniu na  $Y_2O_3$  i tlenki ciężkich pierwiastków ziem rzadkich. Tworzywa te charakteryzują się bardzo dobrymi właściwościami mechanicznymi.

Istotę wynalazku stanowi stabilizowane tworzywo cyrkonowe zawierające 80-97% molowych  $ZrO_2$  oraz 3-20% molowych koncentratu cerowo-lantanowego zawierającego 64% molowych  $CeO_2$ , 20% molowych  $La_2O_3$  oraz lekkie i ciężkie pierwiastki ziem rzadkich wraz z około 3% molowych  $Y_2O_3$ . Koncentrat pochodzi korzystnie z odpadów powstałych przy produkcji kwasu fosforowego. Tworzywo według wynalazku charakteryzuje się dobrymi właściwościami mechanicznymi i elektrycznymi. Posiada też bardziej drobnoziarnistą mikrostrukturę w porównaniu z tworzywami stabilizowanymi czystym  $CeO_2$ . Jest to rezultat hamującego wpływu na rozrost ziaren tlenków wchodzących w skład koncentratu. Tworzywa zawierające więcej niż 3% molowych koncentratu wykazują obecność w mikrostrukturze faz uporządkowanych typu  $La_2Zr_2O_7$  oraz  $Ce_2Zr_3O_{10}$  współistniejących z roztworem stałym  $ZrO_2$  o symetrii tetragonalnej.

**P r z y k ł a d I.** Rozpuszczono 12% molowych koncentratu pochodzącego z odpadów powstałych przy produkcji kwasu fosforowego zawierającego: tlenki poniższych pierwiastków ziem rzadkich; La - 19,6%, Ce - 63,9%, Pr - 2,6%, Nd - 8,8%, Sm - 0,9%, Eu - 0,3%, Gd - 0,6%, Tb - 0,37%, Dy - 0,24%, Ho - 0,04%, Er - 0,12%, Tm - 0,006%, Yb - 0,028%, Lu - 0,003%, oraz tlenek itrowy 2,6% i 88% molowych soli cyrkonu. Oba roztwory zmieszano, a następnie współstrącono żel za pomocą wodnego roztworu wodorotlenku amonowego. Żel wysuszono i wyprażono w temperaturze 1073 K, z tak otrzymanego proszku uformowano próbki, wypalono je w temperaturze 1773 K. Medialna średnica ziaren spieku wynosiła 0,13  $\mu m$ . W mikrostrukturze spieku dominowała faza roztworu stałego  $ZrO_2$  o symetrii tetragonalnej przy kilkunastoprocentowym udziale faz uporządkowanych typu  $La_2Zr_2O_7$  oraz  $Ce_2Zr_3O_{10}$ . Wytrzymałość mechaniczna tworzywa wynosi 700 MPa, a odporność na pękanie  $K_{Ic} = 10 \text{ MPa m}^{1/2}$ .

**P r z y k ł a d II.** Rozpuszczono 5 m/o koncentratu cerowo-lantanowego i 95 m/o soli cyrkonu. Roztwory zmieszano i współstrącono żel przy pomocy wodnego roztworu wodorotlenku amonowego. Następnie żel poddano obróbce hydrotermalnej w temperaturze 523 K przez 4 godziny. Z otrzymanego proszku uformowano próbki i wypalono w temperaturze 1473 K przez 2 godziny. Spiek składa się wyłącznie z fazy tetragonalnej. Wytrzymałość tworzywa na zginanie wynosi 850 MPa, a odporność na pękanie  $K_{Ic} = 12 \text{ MPa m}^{1/2}$ .