

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **203374**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **373748**

(22) Data zgłoszenia: **17.03.2005**

(51) Int.Cl.

C04B 35/48 (2006.01)

C04B 35/58 (2006.01)

C04B 35/49 (2006.01)

(54) **Sposób otrzymywania proszków kompozytowych w układzie stabilizowany ZrO_2-TiB_2**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

18.09.2006 BUP 19/06

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

30.09.2009 WUP 09/09

(73) Uprawniony z patentu:

**Akademia Górniczo-Hutnicza
im. Stanisława Staszica, Kraków, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**Waldemar Pyda, Kraków, PL
Norbert Moskała, Kraków, PL**

(74) Pełnomocnik:

**Kopta Barbara, Rzecznik Patentowy,
Akademia Górniczo-Hutnicza im. St. Staszica**

PL 203374 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób otrzymywania proszków kompozytowych w układzie stabilizowany ZrO_2 - TiB_2

Z literatury patentowej znane są tworzywa kompozytowe na bazie stabilizowanego dwutlenku cyrkonu oraz sposoby ich otrzymywania. Z polskiego opisu patentowego 172307 znany jest sposób rozwiązujący zagadnienie otrzymywania spieków w układzie: częściowo stabilizowany ZrO_2 - ziarna węglików. Polega on na tym, że proszki wyjściowe, o rozwinięciu powierzchni 20 - 70 m²/g spieka się swobodnie w temperaturze 1350 -1700°C w zasypce z sadzy lub węgla.

Z polskiego opisu patentowego 193033 znany jest sposób otrzymywania spiekanych proszków kompozytowych w układzie częściowo stabilizowany dwutlenek cyrkonu - węgiel tytanu, z proszku częściowo stabilizowanego dwutlenku cyrkonu, który polega na tym, że ZrO_2 częściowo stabilizowany TiO_2 oraz Y_2O_3 , MgO , CaO , CeO_2 , tlenkami ziem rzadkich pojedynczo lub w kompozycjach, miesza się ze źródłem węgla pierwiastkowego w ilości 0,5 - 10% wagowych, po czym mieszaninę tę poddaje się obróbce cieplnej w temperaturze do 1600°C w atmosferze gazu obojętnego.

Również z polskiego opisu patentowego nr 171169 znane jest rozwiązanie zagadnienia podwyższenia twardości tworzyw na bazie stabilizowanego ZrO_2 . Kompozyt, o osnowie z ZrO_2 częściowo stabilizowanego tlenkami Y_2O_3 , CaO , MgO lub mieszaninami Y_2O_3 - CaO , Y_2O_3 - TiO_2 lub Y_2O_3 - MgO , zawiera cząstki węglików WC lub W_2C lub TiC lub SiC lub ich mieszaniny, w ilości 5-50% objętościowych.

Polikrystały częściowo stabilizowanego ZrO_2 zawierające cząstki TiB_2 należą do licznie reprezentowanej grupy kompozytów z osnową ceramiczną w których wykorzystuje się efekt wzmocnienia związany z obecnością wtrąceń drugiej fazy o korzystnie różniących się właściwościach mechanicznych w stosunku do właściwości osnowy. Technologia otrzymywania tych materiałów polega na mieszaniu ze sobą proszków dwutlenku cyrkonu i dwuborku tytanu i konsolidacji tak powstałego proszku kompozytowego w warunkach spiekania swobodnego lub, częściej, prasowania na gorąco.

Dotychczas stosowaną metodą wytwarzania proszków kompozytowych w układzie częściowo stabilizowany ZrO_2 - TiB_2 jest bezpośrednie mieszanie odpowiednio wyselekcjonowanych proszków dwutlenku cyrkonu i dwuborku tytanu w wybranych proporcjach, w młynach różnej konstrukcji, w warunkach zapewniających jednorodność powstałej mieszaniny. Rozmiar cząstek użytego proszku TiB_2 determinuje rozmiar wtrąceń tego borku w kompozytach po procesie konsolidacji.

Proszki roztworów stałych ZrO_2 , przydatne do sporządzania mieszanin kompozytowych, wytwarzane są różnymi metodami. Szczególnie rozpowszechnione są tzw. mokre metody chemiczne, a wśród nich metoda oparta na współstrącaniu osadu uwodnionego tlenków cyrkonu zawierającego kationy tlenku lub tlenków stabilizujących i następnie jego krystalizacji w warunkach prażenia w podwyższonej temperaturze lub w warunkach hydrotermalnych.

Proszki TiB_2 wytwarza się głównie dwoma sposobami, z których pierwszy polega na spiekaniu mieszaniny tytanu i boru lub mieszaniny wodoru tytanu z borem w temperaturze 1900-2000°C, a drugi na elektrolizie stopionych soli o składzie $\frac{1}{2}TiO_2+2B_2O_3+MgO+MgF_2$ w temperaturze 950-1000°C, lub $\frac{1}{2}TiO_2+2B_2O_3+CaO+CaF_2$ w temperaturze 990°C. Dwuborek tytanu otrzymuje się również przez redukcję węglem mieszaniny bezwodnika kwasu borowego i dwutlenku tytanu lub metodą borowęglkową która polega na reakcji TiO_2 z B_4C i dodatkiem B_2O_3 w temperaturze 1800-2000°C lub jeśli dodatkiem jest węgiel w temperaturze 1400-1750°C w próżni. Mieszaninę tlenków TiO_2 i B_2O_3 z dodatkiem Mg można przereagować do TiB_2 metodą mechanicznego wytwarzania stopów (ang. mechanical alloying) w warunkach intensywnego mielenia w próżni w temperaturze pokojowej. Poza tym, dwuborek tytanu można otrzymać za pomocą mokrych metod chemicznych, w których substancją wyjściową jest roztwór wodny nieorganicznych soli tytanu oraz wodoroborku sodu, a także metodami reakcji w fazie gazowej (CVD) wykorzystując np: mieszaninę par $TiCl_4$, BBr_3 i wodoru w temperaturze 1400-1600°C.

Sposób według wynalazku polega na tym, że do nanoproszku roztworu stałego ZrO_2 - TiO_2 , korzystnie stabilizowanego tlenkami Y_2O_3 , MgO , CaO , tlenkami pierwiastków ziem rzadkich lub ich mieszaninami, zawierającego 0,5 do 30% molowych TiO_2 wprowadza się bor w ilości do 5% wagowych w stosunku do sumy tlenków w układzie, przy czym bor wprowadza się w postaci pierwiastkowej, tlenkowej lub węglkowej. Ponadto wprowadza się nośniki węgla korzystnie sadzę, żywicę lub jej roztwór alkoholowy w ilości do 15% wagowych. Układ przed ogrzaniem poddaje się ujednorodnieniu, po czym przeprowadza syntezę TiB_2 in situ w sybkim złożu proszkowym w zakresie temperatur 1000°C - 1600°C w próżni lub w atmosferze beztlenowej. Wtrącenia TiB_2 wchodzące w skład proszku kompozytowego powstają w wyniku reakcji chemicznej TiO_2 , znajdującego się w roztworze z ZrO_2 oraz wpro-

wadzonym do układu borem w obecności węgla. Powstały po syntezie in situ proszek kompozytowy poddaje się mieleniu celem przygotowania do procesu konsolidacji.

Proszek kompozytowy stabilizowany ZrO_2 - TiB_2 wytworzony sposobem według wynalazku charakteryzuje się doskonałą jednorodnością rozprowadzenia cząstek i ich rozmiarem mieszczącym się w przedziale od kilkunastu do 500 nm. Obok TiB_2 proszek ten może zawierać w mniejszościowych udziałach TiC, ZrB i ZrC.

P R Z Y K Ł A D 1:

Nanoproszek roztworu stałego o składzie 1,5% mol. Y_2O_3 , 18% mol. TiO_2 , 80,5% mol. ZrO_2 o rozwinięciu powierzchni $62,5 \text{ m}^2/\text{g}$ miesza się z H_3BO_3 i 20% alkoholowym roztworem żywicy fenolowo-formaldehydowej F110, w proporcji wagowej odpowiednio - 1:0,198:0,958. Zestaw poddaje się homogenizacji w młynie mieszadłowym przez 15 min, stosując 2-propanol jako środek dyspergujący. Po odparowaniu alkoholu układ ogrzewa się przez 1,5 godziny w temperaturze 800°C w przepływie argonu celem rozłożenia H_3BO_3 i żywicy. Synteza TiB_2 odbywa się w komorze pieca próżniowego, w temperaturze 1500°C utrzymywanej przez 4 godziny. Złoże poreakcyjne poddaje się mieleniu w młynie mieszadłowym przez 6 godzin, w środowisku 2-propanolu. Następnie układ suszy się przez 24 godziny stopniowo podnosząc temperaturę suszenia w zakresie od 80 do 110°C .

Powierzchnia właściwa tak otrzymanego proszku kompozytowego wynosi $16,6 \text{ m}^2/\text{g}$, a średni rozmiar krystalitów TiB_2 jest nie większy niż $0,5 \text{ }\mu\text{m}$. W proszku stwierdza się obecność TiC, ZrB i ZrC jako faz o mniejszościowym udziale w stosunku do TiB_2 . Proszek wykazuje dobrą zdolność do konsolidacji w procesie spiekania, a spiek otrzymany metodą prasowania na gorąco w temperaturze 1500°C ma wytrzymałość na trójpunktowe zginanie wynoszącą $912 \pm 73 \text{ MPa}$.

P R Z Y K Ł A D 2:

Nanoproszek roztworu stałego o składzie 2% mol. Y_2O_3 , 20% mol. TiO_2 , 78% mol. ZrO_2 o rozwinięciu powierzchni $62,5 \text{ m}^2/\text{g}$ miesza się z submikronowym proszkiem B_4C i 20% alkoholowym roztworem żywicy fenolowo-formaldehydowej F110, w proporcji molowej w przeliczeniu na TiO_2 , B_4C i C wynoszącej: 2:1:3. Zestaw poddaje się homogenizacji w młynie mieszadłowym przez 20 min, stosując 2-propanol jako środek dyspergujący. Po odparowaniu alkoholu układ ogrzewa się przez 1 godzinę w temperaturze 800°C w przepływie argonu celem rozłożenia żywicy. Synteza TiB_2 odbywa się w komorze pieca próżniowego, w temperaturze 1450°C utrzymywanej przez 6 godzin. Złoże poreakcyjne poddaje się mieleniu w młynie mieszadłowym przez 6 godzin, w środowisku 2-propanolu. Następnie układ suszy się do stałej masy w temperaturze 110°C .

Powierzchnia właściwa tak otrzymanego proszku kompozytowego wynosi $14 \text{ m}^2/\text{g}$, a średni rozmiar krystalitów TiB_2 jest porównywalny z rozmiarem cząstek użytego proszku B_4C .

Zastrzeżenie patentowe

Sposób otrzymywania proszków kompozytowych w układzie stabilizowany ZrO_2 - TiB_2 , **znamienny tym**, że do nanoproszku roztworu stałego ZrO_2 - TiO_2 , korzystnie stabilizowanego tlenkami Y_2O_3 , MgO, CaO, tlenkami pierwiastków ziem rzadkich lub ich mieszaninami, zawierającego 0,5 do 30% molowych TiO_2 wprowadza się bor w ilości do 5% wagowych w stosunku do sumy tlenków w układzie, przy czym bor wprowadza się w postaci pierwiastkowej, tlenkowej lub węglkowej, ponadto wprowadza się nośniki węgla korzystnie sadzę, żywicę lub jej roztwór alkoholowy w ilości do 15% wagowych, układ przed ogrzaniem poddaje się ujednorodnieniu, po czym przeprowadza syntezę TiB_2 in situ w sypkim złożu proszkowym w zakresie temperatur 1000°C - 1600°C w próżni lub w atmosferze beztlenowej, wtrącenia TiB_2 wchodzące w skład proszku kompozytowego powstają w wyniku reakcji chemicznej TiO_2 , znajdującego się w roztworze z ZrO_2 oraz wprowadzonym do układu borem w obecności węgla, powstały po syntezie in situ proszek kompozytowy poddaje się mieleniu celem przygotowania do procesu konsolidacji.

