

⑤1

Int. Cl.:

C 04 b, 35/48

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



⑤2

Deutsche Kl.: 80 b, 8/137

⑩

Offenlegungsschrift 2 231 539

⑪

⑫1

Aktenzeichen: P 22 31 539.5

⑫2

Anmeldetag: 28. Juni 1972

⑬3

Offenlegungstag: 11. Januar 1973

Ausstellungspriorität: —

⑬0

Unionspriorität

⑬2

Datum: 29. Juni 1971

⑬3

Land: Großbritannien

⑬1

Aktenzeichen: 30399-71

⑭4

Bezeichnung: Stabilisiertes Zirkoniumoxid und Verfahren zu dessen Herstellung

⑭1

Zusatz zu: —

⑭2

Ausscheidung aus: —

⑰1

Anmelder: Magnesium Elektron Ltd., Clifton Junction, Swinton, Manchester (Großbritannien)

Vertreter gem. § 16 PatG: Oppermann, E., Ing. grad., Patentanwalt, 6050 Offenbach

⑰2

Als Erfinder benannt: Pitts, Frank, Kersal, Salford (Großbritannien)

DT 2 231 539

EWALD OPPERMANN

PATENTANWALT

2231539

605 OFFENBACH (MAIN) · KAISERSTRASSE 9 · TELEFON (0611) 885216 · KABEL EWOPAT

27. Juni 1972

Op/ef

37/9

MAGNESIUM ELEKTRON LIMITED
Lumn's Lane, Clifton Junction,
Swinton, Manchester
England

Stabilisiertes Zirkoniumoxid und Verfahren zu
dessen Herstellung

Die Erfindung bezieht sich auf stabilisiertes Zirkonium-
oxid und ein Verfahren zu dessen Herstellung sowie auf
die Verwendung des stabilisierten Zirkoniumoxids zur Bil-
dung stabilisierter Zirkoniumoxidkörper.

- 2 -

209882/1082

Wegen seines sehr hohen Schmelzpunktes von 2650 °C und seinem chemisch inerten Verhalten erscheint reines Zirkoniumoxid auf den ersten Blick als Material für die Herstellung von hochtemperaturfester Keramik sehr geeignet. Kompakte Körper aus reinem Zirkoniumoxid unterliegen jedoch einer zerstörenden Volumenänderung, die bei etwa 1100 °C von einer Änderung der Struktur von monoklinisch zu tetragonal begleitet wird. Zur Verringerung dieser Volumenänderung ist es bekannt, bestimmte andere Oxide, z. B. Kalziumoxid und Magnesiumoxid, mit Zirkoniumoxid zu mischen und die Mischung zur Umwandlung des Zirkoniumoxids in eine kubische Modifikation, die zwischen Raumtemperatur und dem Schmelzpunkt der Mischung stabil ist, zu erhitzen. Durch Beschränkung der Zusätze dieser anderen Oxide auf etwa 15 Mol%, bezogen auf Zirkoniumoxid, wird der Schmelzpunkt des Zirkoniums nur wenig beeinflusst. Keramikkörper aus solch einem "stabilisierten" Zirkoniumoxid sind gut bekannte Handelsartikel geworden. Die Herstellung von stabilisierten Zirkoniumoxidkörpern hoher Dichte unter Verwendung von Kalziumoxid als Stabilisator ist jedoch schwierig, während Magnesiumoxid enthaltende Körper bei zyklischen thermischen Behandlungen im Temperaturbereich zwischen 1000 und 1500 °C destabilisieren.

Es ist bekannt, dass andere Oxide der allgemeinen Formel R_2O_3 in der Lage sind, im Zirkoniumoxid die gewünschte kubische Modifikation zu bewirken, wenn sie in einer auf das Zirkoniumoxid bezogenen Menge von mindestens 6 Mol% zugegeben werden. Eines der ersten dieser Oxide, bei dem man diese Wirkung festgestellt hat und welches Gegenstand

der grössten Anzahl anschliessender Untersuchungen war, ist das Yttriumoxid, Y_2O_3 . Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, dass kubisch stabilisiertes, 6 Mol% Y_2O_3 enthaltendes Zirkoniumoxid aus der Mischung der Oxide bei Erhitzung auf $2000\text{ }^\circ\text{C}$ gebildet werden kann. Diese Untersuchungen deuteten an, dass Oxide anderer dreiwertiger Elemente mit einem dem Yttriumoxid ähnlichen Ionenradius, d. h. Skandium und die seltenen Erdmetalle von Samarium (Atomordnungszahl 62) bis zum Lutetium (Atomordnungszahl 71) ebenfalls Zirkoniumoxid in derselben Modifikation stabilisieren sollten, wenn sie in auf das Zirkoniumoxid bezogenen Mengen von 6 Mol% od. grösser zugesetzt werden. Jüngere Untersuchungen haben gezeigt, dass der Zusatz geringerer Mengen Yttriumoxid zum Zirkoniumoxid, z. B. von 4 bis hinauf zu 6 Mol%, tetragonal stabilisiertes Zirkoniumoxid ergibt, welches bei erhöhten Temperaturen, d. h. Temperaturen bis hinauf zu etwa $2000\text{ }^\circ\text{C}$, keinerlei Phasenumwandlung erfährt.

Andere Entwicklungen ergaben, dass auf mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid basierende Keramik zusätzliche⁺⁾ Eigenschaften besitzt. Die US-PS 3 432 314 beschreibt die Herstellung von Mischungen aus sehr reinem Zirkoniumoxid und Yttriumoxid durch gesteuerte Hydrolyse ihrer Alkoxide. Dieser Druckschrift zufolge können diese Mischungen bei so niedrigen Temperaturen wie $1450\text{ }^\circ\text{C}$ gesintert werden und ergeben stabilisierte Zirkoniumoxidkeramik, die eine nahezu theoretische Dichte aufweist und in dünnen Schnitten lichtdurchlässig ist. Diese Druckschrift beschreibt auch mit demselben Herstellungsverfahren erzieltes, mit Ytterbiumoxid und Dysprosiumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid.

+) nützliche

- 4 -

Es wurde gefunden, dass Yttriumoxid bei der Herstellung von bei zyklischer thermischer Behandlung gegen Destabilisation widerstandsfähiger Zirkoniumoxidkeramik dem Kalziumoxid ähnlich ist und die zusätzlichen Vorteile aufweist, dass die damit erzielte Keramik eine überlegene Korrosionsbeständigkeit besitzt, z. B. gegen schmelzflüssiges Glas, schmelzflüssige Metalle und Titanate, und bei höheren Temperaturen ein besserer elektrischer Leiter als mit Hilfe von mit Kalziumoxid stabilisiertem Zirkoniumoxid hergestellte Keramik ist.

Es ist einleuchtend, dass mit Yttriumoxid oder einem der Oxide seltener Erdmetalle Ytterbiumoxid oder Dysprosiumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid beträchtliche Möglichkeiten für die Herstellung von fester dichter Keramik bietet, die sowohl Temperaturen oberhalb 2000 °C als auch extremen Korrosionsbedingungen widersteht. Reines Yttriumoxid ist ein sehr teures Material, weil es gewöhnlich in Verbindung mit Oxiden seltener Erdmetalle in Erzen wie Monazit oder Xenotim vorkommt, von denen es nur durch umständliche und daher aufwendige Verfahren getrennt werden kann. Ähnlich werden auch die Oxide seltener Erdmetalle Ytterbiumoxid und Dysprosiumoxid gewöhnlich in Verbindung mit anderen Oxiden seltener Erdmetalle gefunden, sodass ihre Reindarstellung aus den gleichen Gründen aufwendig ist.

Diese Abtrennverfahren liefern jedoch Zwischenprodukte, die zwischen 35 und 70 % Yttriumoxid enthalten und deren Rest im wesentlichen aus Oxiden seltener Erdmetalle mit Atomordnungszahlen zwischen 57 und 71 besteht.

Die seltenen Erdmetalle werden üblicherweise in zwei Untergruppen aufgeteilt: die Cermetall- oder "leichte" seltene Erdmetall-Untergruppe, bestehend aus Elementen mit Atomordnungszahlen zwischen 57 und 61, und die Yttrium- oder "schwere" seltene Erdmetall-Untergruppe, bestehend aus seltenen Erdmetallen mit Atomordnungszahlen zwischen 62 und 71. Yttrium selbst, Atomordnungszahl 39, ist kein seltenes Erdmetall, obwohl es in der Natur in Verbindung mit seltenen Erdmetallen vorkommt.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein stabilisiertes Zirkoniumoxid vorzuschlagen, das überlegene Eigenschaften besitzt, sich mit geringerem Aufwand als die bisher bekannten stabilisierten Zirkoniumoxide herstellen und sich zu stabilisierten Zirkoniumoxidkörpern verarbeiten lässt.

Nach dem Grundgedanken der vorliegenden Erfindung kann Zirkoniumoxid mit einem Yttriumoxid und Oxide seltener Erdmetalle enthaltenen Konzentrat stabilisiert werden, sodass die Notwendigkeit zur Herstellung reinem Yttriumoxids oder eines Oxids eines schweren seltenen Erdmetalls entfällt.

Ein erfindungsgemässer stabilisierter Zirkoniumoxidkörper besteht aus Zirkoniumoxid und einem Yttriumoxidkonzentrat, das zwischen 35 und 70 Gewichtsprozent Yttriumoxid enthält und dessen Rest im wesentlichen Oxide schwerer und leichter seltener Erdmetalle sind, wobei das Konzentrat in einer solchen Menge zugegen ist, dass insgesamt mindestens 3 Mol% Yttriumoxid und Oxide schwerer seltener Erdmetalle im Zirkoniumoxidkörper enthalten sind.

Unter "stabilisierter Zirkoniumoxidkörper" soll ein stabilisiertes Zirkoniumoxid in der Form von Körnern oder Gegenständen mit ausgewählter Gestalt, wie Ziegel, Platten oder anderen in der Keramik- und feuerfeste Materialien herstellenden Industrie üblichen Formgebungen verstanden werden.

Das Konzentrat darf zusätzlich zum Yttriumoxid und Oxiden schwerer seltener Erdmetalle noch Oxide leichter seltener Erdmetalle und Verunreinigungen, wie Kieselsäure, Aluminiumoxid, Titanoxid und Eisenoxid enthalten. Vorzugsweise enthält das Konzentrat wenigstens 50 Gewichtsprozent Yttriumoxid plus Oxide schwerer seltener Erdmetalle, nicht mehr als 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Oxide, Oxide leichter seltener Erdmetalle und nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, vorzugsweise nicht mehr als 2 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, an nicht zugehörigen Verunreinigungen.

Im Verfolg des Erfindungsgedankens ist die Verwendung eines Konzentrats wünschenswert, das wirtschaftlich leicht zugänglich ist und das einen hohen Gehalt an Yttriumoxid plus Oxiden schwerer seltener Erdmetalle aufweist. Daher sind im Rahmen der vorliegenden Erfindung Konzentrate verwendbar, die zwischen etwa 50 und etwa 65 Gewichtsprozent Yttriumoxid, zwischen etwa 30 und etwa 35 Gewichtsprozent Oxide schwerer seltener Erdmetalle, zwischen etwa 2 und etwa 15 Gewichtsprozent Oxide leichter seltener Erdmetalle und zwischen etwa 1 und etwa 5 Gewichtsprozent an nicht zugehörigen Verunreinigungen enthalten. Jedoch ist auch der Einsatz von Konzentraten möglich, in welchen der Ge-

halt an Oxiden leichter seltener Erdmetalle bis zu 40 Gewichtsprozent und der Gehalt an Verunreinigungen bis zu 5 Gewichtsprozent erreicht, wobei der Gehalt an Yttriumoxid lediglich etwa 38 Gewichtsprozent und der Gehalt an Oxiden schwerer seltener Erdmetalle etwa 20 Gewichtsprozent beträgt.

Der Stabilisationsgrad des Zirkoniumoxids hängt vom Molprozentsatz des vorhandenen Yttriumoxids und der Oxide der schweren seltene Erdmetalle ab. 3 Mol% Yttriumoxid plus Oxide schwerer seltener Erdmetalle ergibt ein ausreichend stabilisiertes Zirkoniumoxid in tetragonaler Form, welches zyklischen thermischen Behandlungen im Temperaturbereich zwischen 800 und 1600 °C widersteht und für viele Anwendungsmöglichkeiten geeignet ist. Mit zunehmendem Molprozentsatz an Yttriumoxid plus Oxide schwerer seltener Erdmetalle wächst die Stabilisationswirkung auf den damit hergestellten Zirkoniumoxiddkörper. Zur Stabilisierung von Zirkoniumoxid in der kubischen Form werden 6 bis 8 Mol% Yttriumoxid plus Oxide schwerer seltener Erdmetalle benötigt.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung stabilisierten Zirkoniumoxids ist dadurch gekennzeichnet, dass man Zirkoniumoxid und ein Yttriumoxidkonzentrat, welches zwischen 35 und 70 % Yttriumoxid und einen im wesentlichen aus Oxiden schwerer und leichter seltener Erdmetalle bestehenden Rest enthält und welches in einer zur Erzielung von mindestens 3 Mol% Yttriumoxid plus Oxide schwerer seltener Erdmetalle ausreichenden Menge zugegen ist, miteinander vermischt und die Mischung für eine Zeit zwischen 1 und 10 Stunden bei einer Temperatur zwischen 900 und 1500 °C kalziniert.

Das erfindungsgemässe Verfahren wird vorteilhaft so durchgeführt, dass man das Yttriumoxidkonzentrat in Salzsäure löst, die Salzsäurelösung einer wässrigen Aufschlämmung von basischem Zirkoniumsulfat zusetzt, den pH-Wert der resultierenden Aufschlämmung zur Mitfällung des Zirkoniums, Yttriums und der schweren und leichten seltenen Erdmetalle in Form ihrer Hydroxide auf 9 einstellt, anschliessend das Fällungsprodukt ausfiltert, dieses danach zur Entfernung der Sulfat- und Chloridionen wäscht, das gewaschene Fällungsprodukt trocknet und schliesslich für eine Zeit zwischen 1 und 10 Stunden bei einer Temperatur zwischen 900 und 1500 °C kalziniert.

Das erfindungsgemäss hergestellte stabilisierte Zirkoniumoxid lässt sich zur Bildung von Körpern verwenden, indem das Zirkoniumoxid in Gegenwart von Wasser gemahlen, das gemahlene Zirkoniumoxid unter einem Druck von etwa 784 kg/cm² in die gewünschte Form gepresst und die erhaltene Form für zwei Stunden bei einer Temperatur zwischen 1400 und 1650 °C gesintert wird.

Weitere Einzelheiten der Erfindung werden nachfolgend anhand von Verfahrensbeispielen näher erläutert. Das in den Verfahrensbeispielen verwendete Yttriumoxid/Erdmetalloxidkonzentrat hatte in Gewichtsprozentsätzen die folgende Zusammensetzung:

Oxid	Konzentrat I	Konzentrat II	Konzentrat III
Y ₂ O ₃	48.6	64.0	55.5
La ₂ O ₃	0.4	3.5	0.4
CeO ₂	2.0	0.5	1.4

Oxid	Konzentrat I	Konzentrat II	Konzentrat III
Pr_6O_{11}	-	0.6	0.2
Nd_2O_3	1.5	3.2	1.3
Sm_2O_3	1.5	1.4	2.0
Eu_2O_3	1.0	0.1	0.2
Gd_2O_3	5.5	3.3	9.4
Tb_2O_3	1.0	0.9	3.2
Dy_2O_3	16.0	7.0	15.2
Ho_2O_3	3.0	1.9	2.0
Er_2O_3	4.5	6.1	3.7
Yb_2O_3	2.0	6.1	1.5
ThO_2	-	0.5	-

Beispiel 1

Das Yttriumoxid/Erdmetalloxid-Konzentrat I wurde in 6-M Salzsäure gelöst und die Lösung wurde einer wässrigen Aufschlammung zugegeben, in welcher Zirkonium in Form basischen Zirkoniumsulfats in einer zur Erzielung eines stabilisierten Zirkoniumoxidproduktes mit insgesamt 6 Mol% Yttriumoxid und Oxide schwerer seltener Erdmetalle erforderlichen Menge vorhanden war. Der pH-Wert der erhaltenen Aufschlammung wurde durch Zugabe von wässrigem Ammoniak auf 9 eingestellt um eine Mitfällung des Yttriums, der seltenen Erdmetalle und des Zirkoniums in Form ihrer Hydroxide zu bewirken. Die gemischten Hydroxide wurden ausgefiltert und mit Wasser gewaschen, bis das Filtrat frei von Sulfat- und Chloridionen war. Danach wurden die gemischten Hydroxide getrocknet und dann für die Dauer von 1 h bei 900 °C kalziniert. Die Röntgenüberprüfung des erhaltenen Produkts zeigte, dass es aus einer einheitlichen kubischen Phase bestand.

Das kalzinierte Produkt wurde in einer Kugelmühle nass gemahlen, bis ein Pulver mit einer im wesentlichen durchweg unterhalb von 10 Mikron liegenden Teilchengrösse erhalten wurde. Das Pulver wurde getrocknet, unter einem Druck von 784 kg/cm^2 in Form gepresst und für die Dauer von 2 h bei einer Temperatur von 1570°C gesintert. Die erhaltenen Formkörper hatten eine Dichte von 5.9 g/cm^3 .

Zu Vergleichszwecken wurde mit Yttriumoxid stabilisiertes Zirkoniumoxid aus Zirkoniumoxid und 6 Mol% 99.9 % reinem Yttriumoxid unter Anwendung der Mitfällung als Mischungsschritt und des Nassmahls in einer Kugelmühle wie zuvor beschrieben als feines Pulver hergestellt. Das erhaltene Pulver wurde auf dieselbe Weise und unter denselben Bedingungen wie sie mit Bezug auf das stabilisierte Zirkoniumoxid aus Yttriumoxid/Oxide seltener Erdmetalle beschrieben worden sind, getrocknet, in Form gepresst und gesintert. Die erhaltenen Formkörper waren porös und hatten eine Dichte von 4.7 g/cm^3 .

Beispiel 2

Kalziniertes Zirkoniumoxidpulver mit 99 % $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2$ wurde mit 6 Mol% des Konzentrats II in einer Kugelmühle nass gemischt. Das Mahlen wurde fortgesetzt bis die Teilchengrösse im wesentlichen durchweg unterhalb 10 Mikron betrug. Die gemischten Pulver wurden sodann getrocknet, unter dem zuvor angegebenen Druck in Form gepresst und in einem gasgefeuerten Ofen für die Dauer von 2 h bei einer Temperatur von 1650°C gesintert. Die erhaltenen Formkörper besaßen keine sichtbare Porösität und hatten eine Dichte von 5.78 g/cm^3 .

Beispiel 3

6 Mol% Yttriumoxidkonzentrat III wurden zusammen mit Zirkoniumoxid zur Erzielung sulfat- und chloridionenfrier Hydroxide wie im Beispiel 1 beschrieben der Mitfällung unterworfen. Die gemischten Hydroxide wurden getrocknet und für eine Zeitdauer von 6 h bei 1250 °C kalziniert. Das kalzinierte Produkt wurde in einer Kugelmühle unter Verwendung von hochdichten Zirkoniumoxidschleifmitteln mit einem Mittel : Beschickungsgut-Verhältnis von 20 : 1 für eine Dauer von 18 h nass gemahlen. Das gemahlene Pulver wurde getrocknet und mit einem Druck von 784 kg/cm² zu kleinen Scheiben von 3.6 g/cm³ Dichte gepresst. Diese Scheiben wurden für eine Dauer von 4 h bei einer Gipfeltemperatur von 1620 °C in einem mit Erdgas gefeuerten Ofen gesintert und erhielten Brenndichten von 5.88 g/cm³ bei einem Brennschrumpf von 15.3 %.

Die erzielten Resultate zeigen, dass die Verwendung von Yttriumoxid/Oxide seltener Erdmetalle-Konzentrate als Stabilisierungsmittel stabilisierte Zirkoniumoxidkörper von höherer Brenndichte ergibt als unter Benutzung von 99.9 % reinem Yttriumoxid als Stabilisierungsmittel hergestellte Zirkoniumoxidkörper.

Es ist zwar bekannt, dass bestimmte Oxide "schwerer" seltener Erdmetalle auf Zirkoniumoxid einen stabilisierenden Einfluss ausüben und dass daraus gefolgert wurde, dass andere Oxide "schwerer" seltener Erdmetalle den gleichen stabilisierenden Effekt haben würden, jedoch haben deren Herstellungskosten ihre Verwendung als Stabilisierungsmittel

für Zirkoniumoxid verhindert. Es ist auch bekannt, dass die Oxide "leichter" seltener Erdmetalle weder allein noch in Mischungen miteinander mit Zirkoniumoxid ein kubisch stabilisiertes Zirkoniumoxid ergeben.

Obwohl der Mechanismus z. Zt. noch nicht bekannt ist, veranschaulichen die Beispiele jedoch, dass es zur Herstellung von dichten, stabilen Körpern aus Zirkoniumoxid nicht der Verwendung reinen Yttriumoxids oder eines reinen Oxids eines "schweren" Erdmetalls bedarf. Solche Körper lassen sich erfindungsgemäss unter Verwendung verhältnismässig billiger Yttriumoxid/Oxide seltener Erdmetall-Konzentrate leicht herstellen. Die Gegenwart von Oxiden "leichter" seltener Erdmetalle im Konzentrat ist dabei augenscheinlich nicht von schädlichem Einfluss.

- Patentansprüche -

209882/1082

- Patentansprüche -

1. Stabilisierter Zirkoniumoxidkörper, bestehend aus Zirkoniumoxid und einem Yttriumoxidkonzentrat, das zwischen 35 und 70 Gewichtsprozent Yttriumoxid enthält und dessen Rest im wesentlichen Oxide schwerer und leichter seltener Erdmetalle sind, wobei das Konzentrat in einer solchen Menge zugegen ist, dass insgesamt mindestens 3 Mol% Yttriumoxid und Oxide schwerer seltener Erdmetalle im Zirkoniumoxidkörper enthalten sind.
2. Stabilisierter Zirkoniumoxidkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat in einer solchen Menge zugegen ist, dass insgesamt zwischen 6 und 8 Mol% Yttriumoxid und Oxide schwerer seltener Erdmetalle im Zirkoniumoxidkörper enthalten sind.
3. Stabilisierter Zirkoniumoxidkörper nach Anspruch 1 od. 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat wenigstens 50 Gewichtsprozent Yttriumoxid plus Oxide schwerer seltener Erdmetalle, nicht mehr als 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Oxide, Oxide leichter seltener Erdmetalle und nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, an nicht zugehörigen Verunreinigungen enthält.
4. Stabilisierter Zirkoniumoxidkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat zwischen etwa 50 und etwa 65 Gewichtsprozent Yttriumoxid, zwischen etwa 30 und etwa 35 Gewichtsprozent Oxide schwerer seltener Erdmetalle, zwischen etwa 2 und etwa 15 Gewichtsprozent Oxide leichter seltener Erdmetalle und zwischen 1 und 5 Gewichtsprozent an nicht zugehörigen Verunreinigungen enthält.

5. Stabilisierter Zirkoniumoxidkörper nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat etwa 38 Gewichtsprozent Yttriumoxid, etwa 20 Gewichtsprozent Oxide schwerer seltener Erdmetalle, bis zu 40 Gewichtsprozent Oxide leichter seltener Erdmetalle und bis zu 5 Gewichtsprozent an nicht zugehörigen Verunreinigungen enthält.

6. Verfahren zur Herstellung stabilisierten Zirkoniumoxids, dadurch gekennzeichnet, dass man Zirkoniumoxid und ein Yttriumoxidkonzentrat, welches zwischen 35 und 70 % Yttriumoxid und einen im wesentlichen aus Oxiden schwerer und leichter seltener Erdmetalle bestehenden Rest enthält und welches in einer zur Erzielung von mindestens 3 Mol% Yttriumoxid plus Oxide schwerer seltener Erdmetalle ausreichenden Menge zugegen ist, miteinander vermischt und die Mischung für eine Zeit zwischen 1 und 10 Stunden bei einer Temperatur zwischen 900 und 1500 °C kalziniert.

7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass das Konzentrat in einer solchen Menge zugesetzt wird, dass sich insgesamt zwischen 6 und 8 Mol% Yttriumoxid und Oxide schwerer seltener Erdmetalle in der Mischung befinden.

8. Verfahren nach Anspruch 6 od. 7, dadurch gekennzeichnet, dass das zugesetzte Konzentrat wenigstens 50 Gewichtsprozent Yttriumoxid plus Oxide schwerer seltener Erdmetalle, nicht mehr als 40 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge der vorhandenen Oxide, Oxide leichter seltener Erdmetalle und nicht mehr als 5 Gewichtsprozent, bezogen auf die Gesamtmenge des Konzentrats, an nicht zugehörigen Verunreinigungen enthält.

9. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zugesetzte Konzentrat zwischen etwa 50 und etwa 65 Gewichtsprozent Yttriumoxid, zwischen etwa 30 und etwa 35 Gewichtsprozent Oxide schwerer seltener Erdmetalle, zwischen etwa 2 und etwa 15 Gewichtsprozent Oxide leichter seltener Erdmetalle und zwischen etwa 1 und 5 Gewichtsprozent an nicht zugehörigen Verunreinigungen enthält.

10. Verfahren nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, dass das zugesetzte Konzentrat zwischen etwa 38 Gewichtsprozent Yttriumoxid, etwa 20 Gewichtsprozent Oxide schwerer seltener Erdmetalle, bis zu 40 Gewichtsprozent Oxide leichter seltener Erdmetalle und bis zu 5 Gewichtsprozent an nicht zugehörigen Verunreinigungen enthält.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 6 bis 10, dadurch gekennzeichnet, dass man das Yttriumoxidkonzentrat in Salzsäure löst, die Salzsäurelösung einer wässrigen Aufschlämmung von basischem Zirkoniumsulfat zusetzt, den pH-Wert der resultierenden Aufschlämmung zur Mitfällung des Zirkoniums, Yttriums und der schweren und leichten seltenen Erdmetalle in Form ihrer Hydroxide auf 9 einstellt, anschliessend das Fällungsprodukt ausfiltert, dieses danach zur Entfernung der Sulfat- und Chloridionen wäscht, das gewaschene Fällungsprodukt trocknet und schliesslich für eine Zeit zwischen 1 und 10 Stunden bei einer Temperatur zwischen 900 und 1500 °C kalziniert.

12. Verfahren zur Bildung eines Körpers aus stabilisiertem Zirkoniumoxid, hergestellt nach einem der Ansprüche 6 bis 11, dadurch gekennzeichnet, dass das Zirkoniumoxid in Gegenwart von Wasser gemahlen, das gemahlene Zirkonium-

oxid unter einem Druck von etwa 784 kg/cm^2 in die gewünschte Form gepresst und die erhaltene Form für zwei Stunden bei einer Temperatur zwischen 1400 und $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ gesintert wird.