



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **151491** (13) **U**
(51) МПК

C04B 35/117 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ
ДЕРЖАВНЕ ПІДПРИЄМСТВО
"УКРАЇНСЬКИЙ ІНСТИТУТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2021 07593</p> <p>(22) Дата подання заявки: 24.12.2021</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 04.08.2022</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 03.08.2022, Бюл.№ 31</p>	<p>(72) Винахідник(и): Геворкян Едвін Спартакович (UA), Вовк Руслан Володимирович (UA), Нерубацький Володимир Павлович (UA), Чишкала Володимир Олексійович (UA), Морозова Оксана Миколаївна (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ, площа Фейєрбаха, 7, м. Харків-50, 61050 (UA)</p> <p>(74) Представник: (РЕКТОР УНІВЕРСИТЕТУ) ПАНЧЕНКО СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ</p>
---	---

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО КЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ

(57) Реферат:

Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу включає змішування суміші нанопорошків із корунду, оксиду кремнію, оксиду кальцію та осадженого з розчинів солей нанопорошку оксиду цирконію, частково стабілізованого оксидом церію тетрагонального діоксиду цирконію, Al_2O_3 (корунд) з наступною термообробкою та гарячим пресуванням. Змішування суміші нанопорошків має такий вихідний склад: 40...60 мас. % Al_2O_3 (корунд), 10...15 мас. % оксиду кальцію - CaO, 10...15 мас. % оксиду кремнію - SiO_2 , решта - тетрагональний ZrO_2 (Ce-TZP), частково стабілізований оксидом церію, у полівінілому спирті протягом 8 годин у планетарному млині, з наступною термообробкою при температурі 900...1000 °С. Компактування зразків і гаряче пресування у вакуумі (SPS) проводиться при кінцевій температурі 1500...1550 °С протягом 5 хвилин.

UA 151491 U

Корисна модель належить до способів отримання композиційних керамічних матеріалів конструкційного призначення. Матеріал, отриманий цим способом, може бути використаний для виготовлення високоміцних виробів, у тому числі в медичній області, а саме як ендопротези суглобів.

5 Відомі способи отримання оксидної монофазної кераміки та композитів на основі корунду (α - Al_2O_3) та твердих розчинів тетрагональної модифікації діоксиду цирконію T-ZrO_2 (TZP) належать класу біоінертних матеріалів і знаходять застосування як імплантати при хірургічному лікуванні травм та захворювань хребта. Матеріали, що використовуються для виготовлення ендопротезів суглобів, повинні мати величину щільності нижче 5 г/см^3 , високі параметри міцності, особливо
10 високу стійкість до крихкого руйнування, тріщиностійкість, яка характеризується критичним коефіцієнтом інтенсивності напруг (K_{Ic}).

Відомі композиційні матеріали та способи їх отримання описано в роботах [Филиппенко В.А., Танькут А.В. Эволюция проблемы эндопротезирования суставов. Международный медицинский журнал. - 2009. - № 1. - С. 70-74; Chevalier J., Taddei P., Gremillard L., Deville S., Fantozzi G. et al. Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications. J. of Mat.Behavior of Biomedical Mat. - 2011. - Vol. 4 (91.3). - P. 303-314; De Aza A.H., Chevalier J., Fantozzi G., Schehl M., Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. Biomaterials. - 2002. - Vol. 23 (3). - P. 937-945].

Відомий матеріал на основі оксиду алюмінію та діоксиду цирконію, частково стабілізованого ітрієм [Савченко Н.Л. и др. Структура, фазовый состав и механические свойства композитов на основе $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Перспективные материалы. - 2009. - Спец. вып. (7). - С. 267-272]. У композиті, що має матрицю (Y-TZP), шляхом низькотемпературного відпалу та подальшого спікання оксид алюмінію частково сформований у вигляді волокон корунду, що забезпечують зміцнення матеріалу. Недоліком даного матеріалу є невисоке значення міцності (межа міцності при згині $\sigma=600 \text{ МПа}$) і висока відносна щільність матеріалу, що не дозволяє застосовувати матеріал як ендопротези суглобів.

Відомий композиційний керамічний матеріал, що включає матрицю діоксиду цирконію, а як зміцнювач використовуються армуючі частинки, отримані плазмохімічним методом [Патент РФ № 2341494, С04В 35/488, опубл. 20.12.2008]. Матеріал має високі властивості міцності (міцність при згині $\sigma=1100 \text{ МПа}$ і тріщиностійкість $K_{Ic}=10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при максимальному вмісті 20 мас. % Al_2O_3). Недоліком даного матеріалу є нестабільний хімічний склад, високий вміст неконтрольованих домішок, що привносяться в результаті отримання методом армуючих частинок, що не дозволяє застосовувати матеріал у медичних цілях.

Також близьким аналогом корисної моделі за сукупністю суттєвих ознак є матеріал та спосіб його отримання, що наведено у роботах [Pignatello R. Biomaterials Applications for Nanomedicine, Editor by Prof. 2011. - P. 458; Maccaro G., Rossi P., Raffaelli L., Manicone P. F. Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices. P. 299-308]. Відомий матеріал (Z-PTA), отриманий на основі комерційних порошків оксиду алюмінію та тетрагонального діоксиду цирконію (Y-TZP), і є матрицею оксид алюмінію, в якій присутня дисперсно-зміцнювальна фаза у вигляді кристалів голкової форми, відповідних з'єднанню SrAl_2O_9 . Матеріал має міцність при вигині $\sigma=1150 \text{ МПа}$; $K_{Ic}=8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ та модуль пружності $E=350 \text{ ГПа}$. Недоліком даного відомого матеріалу є невисока стійкість до руйнування: коефіцієнт $K_{Ic}=8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Як близький аналог взято патент Російської Федерації RU № 2569113. "Композиционный керамический материал и способ его получения" МПК С04В 35/117, С04В 35/626, В82У 40/00.
45 Композиційний керамічний матеріал на основі синтезованих нанопорошків, який містить корунд, тетрагональний діоксид цирконію і гексаалюмінат кальцію-церію - $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ при наступному співвідношенні компонентів: 63...66 мас. % - Al_2O_3 (корунд), 6...8 мас. % - $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (гексаалюмінат кальцію-церію), решта - тетрагональний ZrO_2 (Ce-TZP). Спосіб його одержання включає одночасне зворотне осадження із суміші одномолярних розчинів оксихлориду цирконію, нітратів церію, алюмінію та кальцію розчином аміаку у присутності ізобутанолу прекурсорів нанопорошків, що мають хімічний склад 61...65 мас. % Al_2O_3 , 28...34 мас. % ZrO_2 , 4...5 мас. % CeO_2 , 1...2 мас. % CaO , термообробку при температурі 1050...1100 °С, деагломерацію, компактування зразків та спікання при кінцевій температурі 1600...1630 °С, в процесі чого формується дисперсно-зміцнювальна фаза гексаалюмінату кальцію-церію
50 ($[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$) у вигляді довгопризматичних зерен. Властивості матеріалу: щільність - 4,58...4,62 г/см^3 , міцність при статичному вигині - $\sigma=900\text{...}1000 \text{ МПа}$, тріщиностійкість - $K_{Ic}=10,5\text{...}11,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, мікротвердість - $H=12\text{...}12,5 \text{ ГПа}$ та модуль пружності $E=322\text{...}324 \text{ ГПа}$.

Недоліком даного способу отримання композиційного керамічного матеріалу є нестабільність осаджених із суміші одномолярних розчинів оксихлориду цирконію, нітратів церію, алюмінію та кальцію розчином аміаку в присутності ізобутанолу прекурсорів
60

нанопорошків, внаслідок цього неоднорідність властивостей матеріалу, а також невисокий модуль пружності.

5 Задачею корисної моделі є отримання нового складу та способу виготовлення композиційного керамічного матеріалу з високим модулем пружності матеріалу та стійкістю до крихкого руйнування.

10 Композиційний керамічний матеріал на основі нанопорошків містить корунд, оксид кремнію, оксид кальцію та осаджений з розчинів солей нанопорошок оксид цирконію, частково стабілізований оксидом церію тетрагональний діоксид цирконію, 40...60 мас. % Al_2O_3 (корунд), 10...15 мас. % оксиду кальцію - CaO, 10...15 мас. % оксиду кремнію - SiO_2 , решта - тетрагональний ZrO_2 (Ce-TZP), частково стабілізований оксидом церію.

Спосіб його отримання включає змішування в полівініловому спирті протягом 8 годин у планетарному млині, термообробку при температурі 900...1000 °C з метою деагломерації порошків, компактування зразків і гаряче пресування у вакуумі при кінцевій температурі 1500...1550 °C і часі - 5 хв, у процесі чого формується дисперсна волокниста структура.

15 Властивості матеріалу виготовленого даним способом отримані дослідним шляхом: щільність - 4,2...4,5 г/см³; міцність при статичному згині - $\sigma=1000...1200$ МПа; тріщиностійкість - $K_{Ic}=12,5...13$ МПа·м^{1/2}; мікротвердість - $HV_{10}=14...15$ ГПа; модуль пружності - $E=350...400$ ГПа.

20 Приклад виготовлення матеріалу: 50 мас. % Al_2O_3 (корунд) з розміром нанозерен 30...50 нм, 10 мас. % нанопорошку оксиду кальцію - CaO з розміром нанозерен 60...80 нм, 10 мас. % оксиду кремнію - SiO_2 з розміром зерен 50...80 нм, 30 мас. % тетрагонального ZrO_2 (Ce-TZP) з розміром нанозерен 10...20 нм змішуються в планетарному млині в полівініловому спирті протягом 8 годин. Далі висушуються в сушильній шафі при температурі 150 °C. Після цього піддається відпалу при температурі 1100 °C з метою деагломерації. Після деагломерації готова суміш засипається в графітову пресформу і піддається гарячому пресування у вакуумі способом SPS при температурі 1550 °C.

25 У результаті отриманий композиційний матеріал має такі характеристики: щільність - 4,2 г/см³; міцність при статичному згині - $\sigma=1200$ МПа; тріщиностійкість - $K_{Ic}=12,5$ МПа·м^{1/2}; мікротвердість - $HV_{10}=15$ ГПа; модуль пружності - $E=400$ ГПа.

30 Технічним результатом корисної моделі є розробка композиційного керамічного матеріалу з високою стійкістю до крихкого руйнування.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

35 Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу, що включає змішування суміші нанопорошків із корунду, оксиду кремнію, оксиду кальцію та осадженого з розчинів солей нанопорошку оксиду цирконію, частково стабілізованого оксидом церію тетрагонального діоксиду цирконію, Al_2O_3 (корунд) з наступною термообробкою та гарячим пресуванням, який **відрізняється** тим, що здійснюють змішування суміші нанопорошків, що має такий вихідний склад: 40...60 мас. % Al_2O_3 (корунд), 10...15 мас. % оксиду кальцію - CaO, 10...15 мас. % оксиду кремнію - SiO_2 , решта - тетрагональний ZrO_2 (Ce-TZP), частково стабілізований оксидом церію, у полівініловому спирті протягом 8 годин у планетарному млині, з наступною термообробкою при температурі 900...1000 °C, а компактування зразків і гаряче пресування у вакуумі (SPS) проводиться при кінцевій температурі 1500...1550 °C протягом 5 хвилин.

45