УКРАЇНА

(19) UA (11) 128222 (13) C2

(51) МПК (2024.01)
C04B 35/119 (2006.01)
C04B 35/575 (2006.01)
B82Y 30/00

НАЦІОНАЛЬНИЙ ОРГАН ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ ДЕРЖАВНА ОРГАНІЗАЦІЯ "УКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ ОФІС ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ ВЛАСНОСТІ ТА ІННОВАЦІЙ"

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА ВИНАХІД

(21) Номер заявки: **a 2021 07592**

(22) Дата подання заявки: **24.12.2021**

(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: **09.05.2024**

(41) Публікація відомостей про заявку: **22.06.2022, Бюл.№ 25**

(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: **08.05.2024, Бюл.№ 19**

(72) Винахідник(и):
Геворкян Едвін Спартакович (UA),
Вовк Руслан Володимирович (UA),
Нерубацький Володимир Павлович (UA),
Чишкала Володимир Олексійович (UA),
Морозова Оксана Миколаївна (UA)

(73) Володілець (володільці):
УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ,
майдан Фейєрбаха, 7, м. Харків-50, 61050 (UA)

(74) Представник:
ПАНЧЕНКО СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

(56) Перелік документів, взятих до уваги експертизою:
RU 2569113 C1, 20.11.2015
RU 2341494 C2, 20.12.2008
А.В. Эволюция проблемы эндопротезирования суставов / В.А. Филиппенко и др. // Международный медицинский журнал. 2009. № 1. С. 70–74
Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications / J. Chevalier et al. // Journal of Machanical Behavior of Biomedical Materials. 2011. Vol. 4 (9I.3). P. 303–314
Crack growth resistance of alumina, zirconia toughened alumina ceramics for jont prostheses / H.A. De Azaet al. // Biomaterials. 2002. Vol. 23 (3). P. 937–945
Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices / G. Maccauro et al. // Biomaterials Applications for Nanomedicine. 2011. P. 299–308
Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review / Ossama Saleh Abd El-Ghany et al. // Future Dental Journal. 2016. Vol. 2. № 2. P. 55–64
АБЫЗОВ А. М. Оксид алюминия и алюмооксидная керамика (Обзор). Часть 1. Свойства Al2O3 и промышленное производство дисперсного Al2O3 / А. М. Абызов // Новые огнеупоры. 2019. №1. С. 16–23
Design of a New Zirconia–Alumina–Ta Micro-Nanocomposite with Unique Mechanical Properties / A. Smirnov et al. // Journal American Ceramic Society. 2016. Vol. 99. №10. P. 3205–3209
Fatigue Strength of Ce-TZP/Al2O3 Nanocomposite with Different Surfaces / T. Takano et al. // International & American Associations for Dental Research. 2012. Vol. 91. №8. P. 800–804
High-Toughness Ce-TZP/Al2O3 Ceramics with Improved Hardness and Strength / R. A. Cutler et al. // Journal American Ceramic Society. 1991. Vol. 74. №1. P. 179–86
New “ductile” zirconia-based ceramics for the development of dental implants / H. Reveron et al. // Computer methods in biomechanics and biomedical engineering. 2019. Vol. 22. №S1. P. S68–S70
UA 91236 C2, 12.07.2010
RU 2569525 C2, 25.07.2015
RU 2341494 C2, 20.12.2008
CN 109485395 A, 19.03.2019
CN 113800895 A, 17.12.2021
CN 1268576 C, 09.08.2006
WO 2004071991 A2, 26.08.2004
KR 101702603 B1, 03.02.2017
JP 2019099401 A, 24.06.2019

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО КЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ

(57) Реферат:

Винахід відноситься до композиційних керамічних матеріалів конструкційного призначення,

UA 128222 C2

зокрема до матеріалів з дисперсійно-зміцнювальною фазою. Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу включає змішування суміші нанопорошків у полівініловому спирті протягом 8 год у планетарному млині, термообробку при температурі 900-1000 °С, деагломерацію, гаряче пресування у вакуумі методом SPS при кінцевій температурі 1500-1550 °С протягом 5 хв, суміш нанопорошків має такий вихідний склад: 40-60 мас. % корунду, 10-15 мас. % оксиду кальцію, 10-15 мас. % оксиду кремнію, решта – тетрагональний діоксид цирконію частково стабілізований оксидом церію. Застосування винаходу забезпечує одержання композиційного керамічного матеріалу з високою стійкістю до крихкого руйнування для виготовлення високоміцних виробів, переважно в медичній області як ендопротези суглобів.

Винахід 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.

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 володіти величиною щільності нижче 5 г/см^3, високими параметрами міцності, особливо високою стійкістю до крихкого руйнування, тріщиностійкістю, яка характеризується критичним коефіцієнтом інтенсивності напруг (K_{1c}).

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. Realiability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications. J. of Mat.Behavior of Biomedical Mat. 2011. Vol. 4 (9I.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 jont 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 ZrO_2-Y_2O_3-Al_2O_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 σ=600 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, C04B 35/488, опубл. 20.12.2008]. Матеріал володіє високими властивостями міцності (міцність при згині σ=1100 МПа і тріщиностійкість K_{1c}=10 МПа·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 винаходу за сукупністю суттєвих ознак є матеріал та спосіб його отримання, що наведено у роботах [Pignatello R. Biomaterials Applications for Nanomedizine, Editor by Prof. 2011. P. 458; Maccauro 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 $SrAl_{12}O_{19}$. Матеріал має міцність при вигині σ = 1150 МПа; K_{1c} = 8,5 МПа·м$^{1/2}$ та модуль пружності E=350 ГПа. Недоліком даного відомого матеріалу є невисока стійкість до руйнування: коефіцієнт K_{1c}=8,5 МПа·м$^{1/2}$.

Як прототип взято патент Російської Федерації RU № 2569113. "Композиционный керамический материал и способ его получения" МПК C04B35/117 C04B35/626 B82Y40/00. Композиційний керамічний матеріал на основі синтезованих нанопорошків який містить корунд, тетрагональний діоксид цирконію і гексаалюмінат кальцію-церію – [CeCa]$Al_{12}O_{19}$ при наступному співвідношенні компонентів: 63-66 мас. % – Al_2O_{13} (корунд), 6-8 мас. % – [CeCa] $Al_{12}O_{19}$ (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 ([CeCa]$Al_{12}O_{19}$) у вигляді довгопризматичних зерен. Властивості матеріалу: щільність – 4,58-4,62 г/см^3, міцність при статичному вигині – σ=900-1000 МПа, тріщиностійкість – K_{1c}=10,5-11,5 МПа·м$^{1/2}$, мікротвердість – H=12-12,5 ГПа та модуль пружності E=322-324 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 нанопорошків, внаслідок цього неоднорідність властивостей матеріалу, а також невисокий модуль пружності.

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

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 °С з метою деагломерації порошків, компактування зразків і гаряче пресування у вакуумі при кінцевій температурі 1500-1550 °С і часі – 5 хв, у процесі чого формується дисперсна волокниста структура.

Властивості матеріалу виготовленого даним способом отримані дослідним шляхом: щільність – 4,2-4,5 г/см^3; міцність при статичному згині – σ = 1000-1200 МПа; тріщиностійкість – K_{1c}=12,5-13 МПа·м$^{1/2}$; мікротвердість – HV_{10}=14-15 ГПа; модуль пружності – E = 350-400 ГПа.

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 °С. Після цього піддається відпалу при температурі 1100 °С з метою деагломерації. Після деагломерації готова суміш засипається в графітову прес-форму і піддається гарячому пресування у вакуумі способом SPS при температурі 1550 °С.

У результаті отриманий композиційний матеріал має такі характеристики: щільність – 4,2 г/см^3; міцність при статичному згині – σ=1200 МПа; тріщиностійкість – K_{1c}=12,5 МПа·м$^{1/2}$; мікротвердість – HV_{10}=15 ГПа; модуль пружності – E=400 ГПа.

Технічним результатом винаходу є розробка композиційного керамічного матеріалу з високою стійкістю до крихкого руйнування.

ФОРМУЛА ВИНАХОДУ

Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу, що включає змішування суміші нанопорошків корунду, оксиду кальцію, тетрагонального діоксиду цирконію, наступну термообробку, деагломерацію, гаряче пресування, який **відрізняється** тим, що змішування суміші нанопорошків проводять у полівініловому спирті протягом 8 год у планетарному млині, термообробку проводять при температурі 900-1000 °С, а гаряче пресування проводять у вакуумі методом SPS при кінцевій температурі 1500-1550 °С протягом 5 хв, як нанопорошок додатково використовують оксид кремнію, причому використовують тетрагональний діоксид цирконію, частково стабілізований оксидом церію, а суміш нанопорошків має такий вихідний склад: 40-60 мас. % корунду, 10-15 мас. % оксиду кальцію, 10-15 мас. % оксиду кремнію, решта - тетрагональний діоксид цирконію, частково стабілізований оксидом церію.

Комп'ютерна верстка В. Юкін

ДО "Український національний офіс інтелектуальної власності та інновацій", вул. Дмитра Годзенка, 1, м. Київ – 42, 01601