



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **155064** (13) **U**
(51) МПК
C04B 35/10 (2006.01)

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

<p>(21) Номер заявки: u 2022 04808</p> <p>(22) Дата подання заявки: 19.12.2022</p> <p>(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 18.01.2024</p> <p>(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 17.01.2024, Бюл.№ 3</p>	<p>(72) Винахідник(и): Нерубацький Володимир Павлович (UA), Геворкян Едвін Спартакович (UA), Зінченко Олена Євгенівна (UA)</p> <p>(73) Володілець (володільці): УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ, площа Фейербаха, 7, м. Харків-50, 61050 (UA)</p> <p>(74) Представник: Панченко Сергій Володимирович</p>
--	---

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО КЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ НА ОСНОВІ ОКСИДУ АЛЮМІНІЮ, СУБМІКРОННИХ ПОРОШКІВ SiC, НАНОПОРОШКІВ ZrO₂ З ПІДВИЩЕНИМИ МЕХАНІЧНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

(57) Реферат:

Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу на основі оксиду алюмінію, субмікронних порошоків SiC, нанопорошків ZrO₂ з підвищеними механічними властивостями включає термообробку суміші, деагломерацію, компактування зразків і спікання. Крім цього, додатково здійснюють змішування суміші в полівінілому спирті протягом 8 годин у планетарному млині, термообробку проводять за температури 900-1000 °С, а композиційну шихту ущільнюють гарячим пресуванням з прямим пропусканням електричного струму величиною 5000 А при тиску 40 МПа. При цьому сушіння суміші проводять в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200-250 °С, а гаряче пресування проводять за температури 1550-1650 °С у вакуумі, з витримкою при кінцевій температурі протягом 5 хв.

UA 155064 U

Корисна модель стосується отримання композиційних керамічних матеріалів конструкційного призначення, зокрема матеріалів з дисперсно-зміцнюючою фазою, що характеризується високою міцністю, тріщиностійкістю та модулем пружності, та може бути використана для виготовлення високоміцних виробів, наприклад в медичній області як ендопротези суглобів.

Оксидні монофазні кераміки та композити на основі корунду ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) і твердих розчинів тетрагональної модифікації діоксиду цирконію T-ZrO_2 (TZP) належать до 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 високу стійкість до крихкого руйнування, тріщиностійкість, яка характеризується критичним коефіцієнтом інтенсивності напруг (K_{1c}) [1] Филиппенко В.А., Танькут А.В. Эволюция проблемы эндопротезирования суставов. Международный медицинский журнал. - 2009. - № 1. - С. 70-74; 2) 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. - P. 303-314; 3) 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. та ін. Структура, фазовий склад та механічні властивості композитів на основі $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$. Перспективні матеріали. - 2009. - Спец. вип. № 7. - С. 267-272]. У композиті, який має матрицю Y-TZP , шляхом низькотемпературного відпалу та подальшого спікання оксид алюмінію частково сформований у вигляді волокон корунду, які забезпечують зміцнення матеріалу. Недоліком даного матеріалу є невисоке значення міцності (межа міцності при згині складає 600 МПа) і висока відносна щільність матеріалу, що не дає змогу застосовувати матеріал як ендопротези суглобів.

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

Близьким за сукупністю суттєвих ознак є матеріал, представлений у публікації [Biomaterials Applications for Nanomedicine, Editor by Prof. R. Pignatello. - 2011. - Giulio Maccauro, Pierfrancesco Rossi Iommetti, Luca Raffaelli and Paolo Francesco Manicone. Alumina і Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices. - P. 299-308]. Відомий матеріал (ZPTA), отриманий на основі комерційних порошків оксиду алюмінію та тетрагонального діоксиду цирконію (Y-TZP), має матрицею оксид алюмінію, в якій є дисперсно-зміцнююча фаза у вигляді кристалітів голчастої форми, що відповідають сполуці $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Матеріал має міцність при згинанні $\sigma=1150 \text{ МПа}$ та модуль пружності $E=350 \text{ ГПа}$. Недоліком даного відомого матеріалу є невисока для подібного типу матеріалів тріщиностійкість $K_{1c}=8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Як найближчий аналог було вибрано патент Російської Федерації RU № 2569113, опубл. 20.11.2015, бюл. № 32.

Композиційний керамічний матеріал на основі синтезованих нанопорошків містить корунд, тетрагональний діоксид цирконію і гексаалюмінат кальцію-церію $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ при такому співвідношенні компонентів, об. %: $63\text{...}66\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд), $6\text{...}8$ - $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (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 в присутності ізобутанолу прекурсорів нанопорошків, що мають хімічний склад (мол. %) $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}61\text{...}65 \%$, $\text{ZrO}_2\text{-}4\text{...}5 \%$, CaO - $1\text{...}2 \%$, термообробку за температури $1050\text{...}1100 \text{ }^\circ\text{C}$, деагломерацію, компактування зразків і спікання при кінцевій температурі $1600\text{...}1630 \text{ }^\circ\text{C}$, в процесі якого формується дисперсно-зміцнююча фаза гексаалюмінату кальцію-церію ($[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$) у вигляді довгопризматичних зерен. Властивості матеріалу такі: щільність $4,58\text{...}4,62 \text{ г/см}^3$; міцність при статичному вигині $\sigma=900\text{...}1000 \text{ МПа}$, тріщиностійкість $K_{1c}=10,5\text{...}11,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, мікротвердість $H=12\text{...}12,5 \text{ ГПа}$ та модуль пружності $E=322\text{...}324 \text{ ГПа}$.

Недоліком даного методу є нестабільність осаджених із суміші одномолярних розчинів оксихлориду цирконію, нітратів церію, алюмінію і кальцію розчином аміаку в присутності ізобутанолу прекурсорів нанопорошків, внаслідок цього неоднорідність властивостей матеріалу,

а також відносно невисокий модуль пружності та не досить висока міцність при статичному згині.

В основу корисної моделі поставлена задача отримання композиційного керамічного матеріалу з високою стійкістю до крихкого руйнування, у такому відсотковому співвідношенні:
 5 60...40 - Al_2O_3 (корунд) з розміром зерен 3...5 мкм, 15...25 - карбід кремнію з розміром зерен 0,5...0,8 мкм, решта 25...35 - нанопорошок ZrO_2 частково стабілізований оксидом ітрію 5 мас. % з розміром зерен 30...50 нм.

Поставлена задача вирішується тим, що у способі отримання композиційного керамічного матеріалу на основі оксиду алюмінію, субмікронних порошоків SiC , нанопорошків ZrO_2 з підвищеними механічними властивостями, що включає термообробку суміші, деагломерацію, компактування зразків і спікання, згідно з корисною моделлю, додатково здійснюють змішування суміші в полівінілому спирті протягом 8 годин у планетарному млині, термообробку проводять за температури 900-1000 °С, а композиційну шихту ущільнюють гарячим пресуванням з прямим пропусканням електричного струму величиною 5000 А при тиску 40 МПа, причому сушіння суміші проводять в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200-250 °С, а гаряче пресування проводять за температури 1550-1650 °С у вакуумі, з витримкою при кінцевій температурі протягом 5 хв.

Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу на основі оксиду алюмінію, субмікронних порошоків SiC , нанопорошків ZrO_2 з підвищеними механічними властивостями
 20 включає змішування суміші в полівінілому спирті протягом 8 годин у планетарному млині, термообробку за температури 900-1000 °С з метою деагломерації порошоків. Композиційну шихту ущільнюють гарячим пресуванням з прямим пропусканням електричного струму величиною 5000 А при тиску 40 МПа. Сушіння суміші проводять в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200-250 °С. Гаряче пресування проводять за температури
 25 1550-1650 °С у вакуумі, з витримкою при кінцевій температурі протягом 5 хв.

Властивості матеріалу такі:

щільність 3,8-4,5 г/см³;

міцність при статичному згині $\sigma=1200-1400$ МПа;

тріщиностійкість $K_{1c}=10-12,5$ МПа·м^{1/2};

30 мікротвердість $\text{HV}_{10}=18-20$ ГПа;

модуль пружності $E=450-550$ ГПа.

Приклад. Суміш 60 мас. % Al_2O_3 (корунд) з розміром зерен 3-5 мкм, 15 мас. % субмікронного порошку карбиду кремнію SiC з розміром нанозерен 0,5-0,8 мкм, 25 мас. % тетрагонального ZrO_2 (5 мас. % Y_2O_3) з розміром нанозерен 30-50 нм змішується у планетарному млині в полівінілому спирті протягом 8 годин. Далі висушується в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200-250 °С. Після цього піддається відпалу за температури 1000 °С з метою деагломерації. Після деагломерації готова суміш засипається у графітову прес-форму і піддається гарячому пресуванню у вакуумі за температури 1600 °С. В результаті отриманий композиційний матеріал має такі характеристики:

40 щільність 4,2 г/см³;

міцність при статичному згині $\sigma=1200$ МПа;

тріщиностійкість $K_{1c}=12,5$ МПа·м^{1/2};

мікротвердість $\text{HV}_{10}=18$ ГПа;

модуль пружності $E=450$ ГПа.

45 Технічний результат корисної моделі полягає у використанні нового композиційного керамічного матеріалу для виготовлення високоміцних виробів, переважно в медичній області як ендопротезів суглобів, з високою міцністю, тріщиностійкістю та модулем пружності.

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

50

Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу на основі оксиду алюмінію, субмікронних порошоків SiC , нанопорошків ZrO_2 з підвищеними механічними властивостями, що включає термообробку суміші, деагломерацію, компактування зразків і спікання, який
 55 **відрізняється** тим, що додатково здійснюють змішування суміші в полівінілому спирті протягом 8 годин у планетарному млині, термообробку проводять за температури 900-1000 °С, а композиційну шихту ущільнюють гарячим пресуванням з прямим пропусканням електричного струму величиною 5000 А при тиску 40 МПа, причому сушіння суміші проводять в повітряному середовищі сушильної шафи за температури 200-250 °С, а гаряче пресування проводять за температури 1550-1650 °С у вакуумі, з витримкою при кінцевій температурі протягом 5 хв.

