



УКРАЇНА

(19) **UA** (11) **153307** (13) **U**
(51) МПК (2023.01)
C04B 35/48 (2006.01)
C04B 35/488 (2006.01)
C04B 35/645 (2006.01)
B82Y 30/00

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

(12) ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

(21) Номер заявки: u 2022 04826	(72) Винахідник(и): Геворкян Едвін Спартакович (UA), Нерубацький Володимир Павлович (UA), Ловська Альона Олександрівна (UA)
(22) Дата подання заявки: 19.12.2022	(73) Володілець (володільці): УКРАЇНСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ ЗАЛІЗНИЧНОГО ТРАНСПОРТУ, УкрДУЗТ, НДЧ, майдан Фейєрбаха, 7, м. Харків-50, 61050 (UA)
(24) Дата, з якої є чинними права інтелектуальної власності: 15.06.2023	(74) Представник: РЕКТОР УКРДУЗТ ПАНЧЕНКО СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ
(46) Публікація відомостей про державну реєстрацію: 14.06.2023, Бюл.№ 24	

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ КОМПОЗИЦІЙНОГО КЕРАМІЧНОГО МАТЕРІАЛУ КОНСТРУКЦІЙНОГО ПРИЗНАЧЕННЯ

(57) Реферат:

Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу конструкційного призначення включає виготовлення із суміші нанопорошків тетрагонального ZrO_2 та корунду Al_2O_3 . Суміш нанопорошків має такий склад: 60-40 мас. % корунду Al_2O_3 з розміром нанозерен 30-50 нм, 5-10 мас. % карбіду титану TiC , 10-15 мас. % оксиду кремнію SiO_2 з розміром нанозерен 50-80 нм, решта – тетрагональний ZrO_2 (Ce-TZP) з розміром нанозерен 10-20 нм, частково стабілізований оксидом церію. Композиційний керамічний матеріал виготовляють гарячим пресуванням у вакуумі з прямим пропусканням високоамперного електричного струму.

UA 153307 U

Корисна модель належить до композиційних керамічних матеріалів конструкційного призначення, зокрема до матеріалів з дисперснозміцнюючою фазою. Матеріал може бути використано для виготовлення високоміцних виробів, переважно в медичній області, наприклад, як ендопротези суглобів.

5 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 володіти величиною щільності нижче 5 г/см^3 , високими параметрами міцності, особливо високою стійкістю до крихкого руйнування, тріщиностійкістю, яка характеризується критичним коефіцієнтом інтенсивності напружень (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. 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 сформовано у вигляді волокон корунду, які 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 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, МПК С04В 35/488, опубл. 20.12.2008]. Матеріал володіє високими властивостями міцності (міцність при згині $\sigma = 1100 \text{ МПа}$ і тріщиностійкість $K_{1c} = 10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при максимальному вмісті Al_2O_3 20 об. %. 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.

Аналогом корисної моделі за сукупністю суттєвих ознак є матеріал, представлений у публікації [Biomaterials Applications for Nanomedicine / Editor by Prof R. Pignatello // 2011. P. 458, G. Maccaro, P. Rossi. L. Raffaelli and P. F. Manicone, Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices P. 299–308]. Відомий матеріал (ZPTA) отримано на основі комерційних порошків оксиду алюмінію та тетрагонального діоксиду цирконію (Y-TZP) і має матрицю оксид алюмінію, в якій присутня дисперснозміцнююча фаза у вигляді кристалів голкової форми, що відповідають з'єднанню $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Матеріал має міцність при вигині $\sigma = 1150 \text{ МПа}$ та модуль пружності $E = 350 \text{ ГПа}$. Недоліком даного відомого матеріалу є невисока для подібного типу матеріалів тріщиностійкість: коефіцієнт $K_{1c} = 8,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.

Найближчим аналогом обрано 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. %: 63-66 Al_2O_3 (корунд); 6-8 $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (гексаалюмінат кальцію-церію); решта – тетрагональний ZrO_2 (Ce-TZP). Спосіб його отримання 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. %) $\text{Al}_2\text{O}_3 - 61\text{-}65 \%$, $\text{ZrO}_2 - 28\text{-}34 \%$, $\text{CeO}_2 - 4\text{-}5 \%$; $\text{CaO} - 1\text{-}2 \%$, термообробку за температури $1050\text{-}1100 \text{ }^\circ\text{C}$, деагломерацію, компактування зразків і спікання при кінцевій температурі $1600\text{-}1630 \text{ }^\circ\text{C}$, у процесі якого *in situ* формується дисперсно-зміцнююча фаза гексаалюмінату кальцію-церію ($[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$) у вигляді довгопризматичних зерен. Властивості матеріалу: 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 з 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 і недостатньо висока міцність при статичному згині.

Задачею корисної моделі є розроблення способу отримання композиційного керамічного матеріалу з високою стійкістю до крихкого руйнування.

Поставлена задача вирішується тим, що спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу конструкційного призначення виготовляють із суміші нанопорошків тетрагонального ZrO_2 та корунду Al_2O_3 , згідно з корисною моделлю, суміш нанопорошків має такий склад: 60-40 мас. % корунду Al_2O_3 з розміром нанозерен 30-50 нм, 5-10 мас. % карбіду титану TiC , 10-15 мас. % оксиду кремнію SiO_2 з розміром нанозерен 50-80 нм, решта – тетрагональний ZrO_2 (Ce-TZP) з розміром нанозерен 10-20 нм, частково стабілізований оксидом церію, причому композиційний керамічний матеріал виготовляють гарячим пресуванням у вакуумі з прямим пропусканням високоамперного електричного струму.

Спосіб отримання включає змішування в полівініловому спирті протягом 8 годин у планетарному млині, термообробку за температури 900-1000 °C для деагломерації порошків, компактування зразків і гаряче пресування у вакуумі при кінцевій температурі 1500-1600 °C і часу витримки 2-3 хв., у процесі якого *in situ* формується дисперсна структура.

У результаті отриманий композиційний матеріал має такі властивості:

- щільність – 4,8-5,2 г/см³;
- міцність при статичному згині $\sigma = 1100-1300$ МПа;
- тріщиностійкість $K_{1c} = 12-14$ МПа·м^{1/2};
- мікротвердість $HV_{10}=16-18$ ГПа;
- модуль пружності $E = 400-500$ ГПа.

Технічним результатом корисної моделі є розробка нового способу отримання високоміцного композиційного керамічного матеріалу конструкційного призначення з високою стійкістю до крихкого руйнування з можливістю використання для виготовлення високоміцних виробів, переважно в медичній області як ендопротези суглобів.

25

ФОРМУЛА КОРИСНОЇ МОДЕЛІ

Спосіб отримання композиційного керамічного матеріалу конструкційного призначення, що включає виготовлення із суміші нанопорошків тетрагонального ZrO_2 та корунду Al_2O_3 , який **відрізняється** тим, що суміш нанопорошків має такий склад: 60-40 мас. % корунду Al_2O_3 з розміром нанозерен 30-50 нм, 5-10 мас. % карбіду титану TiC , 10-15 мас. % оксиду кремнію SiO_2 з розміром нанозерен 50-80 нм, решта - тетрагональний ZrO_2 (Ce-TZP) з розміром нанозерен 10-20 нм, частково стабілізований оксидом церію, причому композиційний керамічний матеріал виготовляють гарячим пресуванням у вакуумі з прямим пропусканням високоамперного електричного струму.

35