



(51) МПК
C04B 35/117 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(21)(22) Заявка: 2014145888/03, 17.11.2014

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 17.11.2014

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 17.11.2014

(45) Опубликовано: 20.11.2015 Бюл. № 32

(56) Список документов, цитированных в отчете о поиске: MACCAURO G., ROSSI P., RAFAELLI L., MANICONE P.F. "Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices", Biomaterials Applications for Nanomedicine, Editor by Prof. R. Pignatello, 2011. P. 458, P. 299-308. EP 2377506 B1, 13.08.2014. US 2009/0247390 A1, 01.10.2009. RU 2476406 C2, 27.02.2013. CN 0101269950 A, 24.09.2008.

Адрес для переписки:

119991, Москва, Ленинский пр., 49, ИМЕТ РАН

(72) Автор(ы):

Подзорова Людмила Ивановна (RU),
 Ильичёва Алла Александровна (RU),
 Пенькова Ольга Ивановна (RU),
 Шворнева Людмила Ивановна (RU)

(73) Патентообладатель(и):

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук (ИМЕТ РАН) (RU)

(54) КОМПОЗИЦИОННЫЙ КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к композиционным керамическим материалам конструкционного назначения и способу его получения. Материал может быть использован для изготовления высокопрочных изделий, преимущественно в медицинской области в качестве эндопротезов суставов. Техническим результатом изобретения является разработка композиционного керамического материала с высокой устойчивостью к хрупкому разрушению. Композиционный керамический материал на основе синтезированных нанопорошков содержит корунд, тетрагональный диоксид циркония и гексаалюминат кальция-церия - $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ при следующем соотношении компонентов, об. %: 63-66 - Al_2O_3 (корунд), 6-8 - $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (гексаалюминат кальция-церия), остальное - тетрагональный ZrO_2 (Ce-TZP). Способ его получения включает одновременное обратное

осаждение из смеси одномолярных растворов оксихлорида циркония, нитратов церия, алюминия и кальция раствором аммиака в присутствии изобутанола прекурсоров нанопорошков, имеющих химический состав (мол. %) Al_2O_3 61-65%, ZrO_2 28-34%, CeO_2 - 4-5%; CaO 1-2%, термообработку при температуре 1050-1100°C, деагломерацию, компактирование образцов и спекание при конечной температуре 1600-1630°C, в процессе которого *in situ* формируется дисперсно-упрочняющая фаза гексаалюмината кальция-церия ($[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$) в виде длиннопризматических зерен. Свойства материала: плотность 4,58-4,62 г/см³, прочность при статическом изгибе $\sigma=900-1000$ МПа, трещиностойкость $k_{Ic}=10,5-11,5$ МПа·м^{1/2}, микротвердость $H=12-12,5$ ГПа и модуль упругости $E=322-324$ ГПа. 2 н.п. ф-лы, 2 табл., 3 пр., 4 ил.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(19) **RU** (11) **2 569 113** (13) **C1**

(51) Int. Cl.

C04B 35/117 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21)(22) Application: **2014145888/03, 17.11.2014**

(24) Effective date for property rights:
17.11.2014

Priority:

(22) Date of filing: **17.11.2014**

(45) Date of publication: **20.11.2015** Bull. № 32

Mail address:

119991, Moskva, Leninskij pr., 49, IMET RAN

(72) Inventor(s):

**Podzorova Ljudmila Ivanovna (RU),
Il'icheva Alla Aleksandrovna (RU),
Pen'kova Ol'ga Ivanovna (RU),
Shvorneva Ljudmila Ivanovna (RU)**

(73) Proprietor(s):

**Federal'noe gosudarstvennoe bjudzhetnoe
uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i
materialovedenija im. A.A. Bajkova Rossijskoj
akademii nauk (IMET RAN) (RU)**

(54) **COMPOSITE CERAMIC MATERIAL AND METHOD FOR PRODUCTION THEREOF**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: composite ceramic material based on synthesized nanopowders contains corundum, tetragonal zirconium dioxide and calcium-cerium hexaaluminate $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, with the following ratio of components, vol %: 63-66 - Al_2O_3 (corundum), 6-8 - $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (calcium-cerium hexaaluminate), the balance - tetragonal ZrO_2 (Ce-TZP). The method of producing the material includes simultaneous reverse deposition, from a mixture of 1M solutions of zirconium oxychloride, cerium, aluminium and calcium nitrates with ammonia solution in the presence of isobutanol, of nanopowder precursors having the chemical composition (mol %) Al_2O_3 61-65%, ZrO_2 28-34%,

CeO_2 - 4-5%; CaO 1-2%, heat treatment at 1050-1100°C, deagglomeration, compacting samples and sintering at final temperature of 1600-1630°C, during which a dispersion-strengthening phase of calcium-cerium hexaaluminate ($[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$) is formed in situ in the form of long prismatic grains. The material has the following properties: density 4.58-4.62 g/cm³, cross-breaking strength $\sigma=900-1000$ MPa, crack resistance $k_{Ic}=10.5-11.5$ MPa·m^{1/2}, microhardness $H=12-12.5$ GPa and modulus of elasticity $E=322-324$ GPa.

EFFECT: producing a composite ceramic material with high resistance to brittle fracture.

2 cl, 2 tbl, 3 ex, 4 dwg

RU 2 569 113 C 1

RU 2 569 113 C 1

Изобретение относится к композиционным керамическим материалам конструкционного назначения, в частности к материалам с дисперсно-упрочняющей фазой, и способу его получения. Материал может быть использован для изготовления высокопрочных изделий, преимущественно в медицинской области в качестве

5 эндопротезов суставов.

Оксидные монофазные керамики и композиты на основе корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и твердых растворов тетрагональной модификации диоксида циркония T-ZrO_2 (TZP) принадлежат классу биоинертных материалов и находят применение в качестве имплантатов при хирургическом лечении травм и заболеваний позвоночника, суставов, стоматологических реставраций. Материалы, используемые для изготовления эндопротезов суставов,

10 должны обладать величиной плотности ниже 5 г/см^3 , высокими прочностными параметрами, в особенности высокой устойчивостью к хрупкому разрушению, трещиностойкостью, которая характеризуется критическим коэффициентом интенсивности напряжений (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. Realiability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications // J. of Mat.Behavior of Biomedical Mat. 2011, V. 4 (9I.3). P. 303-314, 3. De Aza A.H., Chevalier J., Fantozzi G., Schehl

15 М., Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. // Biomaterials. 2002. V. 23(3), P. 937-945].

Известен материал на основе оксида алюминия и диоксида циркония, частично стабилизированного иттрием [Н. Л. Савченко 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.]. В композите, имеющем матрицей (Y-TZP), путем низкотемпературного отжига и последующего спекания оксид алюминия

25 частично сформирован в виде волокон корунда, которые обеспечивают упрочнение материала.

Недостатком данного материала являются невысокое значение прочности (предел прочности при изгибе $\sigma=600 \text{ МПа}$) и высокая относительная плотность материала, не позволяющая применять материал в качестве эндопротезов суставов.

30

Известен композиционный керамический материал, включающий матрицу диоксида циркония, а в качестве упрочнителя армирующие частицы, полученные плазмохимическим методом [Патент РФ №2341494, С04В 35/488, опубл. 20.12.2008].

35 Материал обладает высокими прочностными свойствами (прочность при изгибе $\sigma=1100 \text{ МПа}$ и трещиностойкость $K_{1c}=10 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ при максимальном содержании Al_2O_3 20 об. %). Недостатком данного материала являются нестабильный химический состав, высокое содержание неконтролируемых примесей, привносимых в результате получения плазмохимическим методом армирующих частиц, что не позволяет применять материал

40 в медицинских целях.

Наиболее близким аналогом изобретения по совокупности существенных признаков является материал, представленный в публикации [Biomaterials Applications for Nanomedicine, Editor by Prof / R. Pignatello // 2011. P. 458, G. Maccauro, P. Rossi. L.Raffaelli and P.F. Manicone Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices P.299-308]. Известный материал (ZPTA) получен на основе коммерческих порошков оксида алюминия и тетрагонального диоксида циркония (Y-TZP) и имеет матрицей оксид алюминия, в которой присутствует дисперсно-упрочняющая фаза в виде кристаллитов

45

игольчатой формы, соответствующих соединению $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$. Материал имеет прочность при изгибе $\sigma=1150$ МПа, $k_{1c}=8,5$ МПа·м^{1/2} и модуль упругости $E=350$ ГПа.

Недостатком данного известного материала является невысокая устойчивость к хрупкому разрушению: коэффициент $k_{1c}=8,5$ МПа·м^{1/2}.

Наиболее близким аналогом изобретения по способу получения является метод прямого совместного осаждения компонентов сложнокомпозиционного материала, включающий тетрагональный диоксид циркония (Ce-TZP) и алюминаты цинка, магния и лантана (EP 2377506, кл. A61K 6/00, C04B 35/626, опубл. 13.08.2014).

К недостаткам данного способа следует отнести недостаточную степень гомогенности и дисперсности синтезируемых порошков.

Задача, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, заключается в создании на основе синтезируемых гомогенных и наноразмерных порошков керамического композиционного материала.

Техническим результатом является увеличение устойчивости к хрупкому разрушению, повышение коэффициента k_{1c} керамического композиционного материала.

Технический результат достигается тем, что композиционный керамический материал на основе синтезированных нанопорошков содержит корунд, тетрагональный диоксид циркония и гексаалюминат кальция-церия- $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ при следующем соотношении компонентов, об %: 63-66 - Al_2O_3 (корунд), 6-8 - $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (гексаалюминат кальция-церия), остальное - тетрагональный ZrO_2 (Ce-TZP), а способ его получения включает одновременное обратное осаждение из смеси одномолярных растворов солей раствором аммиака в присутствии изобутанола прекурсоров нанопорошков, имеющих химический состав (мол. %) $61 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 65$, $28 \leq \text{ZrO}_2 < 34$, $4 \leq \text{CeO}_2 < 5$, $1 \leq \text{CaO} < 2$, термообработку при температуре 1050-1100°C, деагломерацию, компактирование образцов и спекание при конечной температуре 1600-1630°C, в процессе которого *in situ* формируется дисперсноупрочняющая фаза гексаалюмината кальция-церия ($[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$) в виде длиннопризматических зерен.

Композиционный керамический материал имеет высокую устойчивость к хрупкому разрушению, характеризующуюся коэффициентом $k_{1c}=10,5-11,5$ МПа·м^{1/2}.

Согласно изобретению способ получения композиционного керамического материала включает следующие операции: из смеси растворов оксихлорида циркония, нитратов алюминия, церия и кальция концентрацией 1 моль/л, взятых в количествах, обеспечивающих химический состав заявляемого материала, золь-гель методом в присутствии изобутанола, используя способ обратного осаждения в раствор аммиака концентрации 25%, синтезируют прекурсоры (гелеобразные осадки). Проводят сушку и деагломерацию в планетарной мельнице. Полученные ксерогели термообрабатывают при температуре 1050-1100°C, подъем температуры осуществляют со скоростью 10°C/мин и проводят повторную деагломерацию в планетарной мельнице. Описанные процедуры обеспечивают получение нанопорошков, имеющих химический состав (мол. %) $61 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 65$, $28 \leq \text{ZrO}_2 < 34$, $4 \leq \text{CeO}_2 < 5$, $1 \leq \text{CaO} < 2$, и удельную поверхность не менее 35 м²/г. Затем порошки компактируют методом двухстороннего одноосного прессования и компактные образцы спекают в камерной электрической печи в воздушной среде с выдержкой при конечной температуре 1600-1630°C, подъем температуры осуществляют со скоростью 5°C/мин. После спекания керамические образцы имеют относительную плотность 99,0-99,8% от теоретической плотности при отсутствии открытой пористости.

Предлагаемый химический состав и наноразмерность исходных порошков, обеспечиваемая способом получения, инициируют в процессе спекания образование *in situ* трехфазного состава, включающего корунд, тетрагональный твердый раствор диоксида циркония и гексаалюминат кальция-церия $(\text{CeCa})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, формирующийся в

5 виде длиннопризматических зерен в количестве 6-8 об. %.

Таким образом, повышение устойчивости к хрупкому разрушению композиционного керамического материала достигается за счет суммирования факторов трансформационного упрочнения, что обеспечивается присутствием фазы тетрагонального твердого раствора диоксида циркония, и дисперсного упрочнения,

10 функцию которого выполняют длиннопризматические зерна фазы гексаалюмината кальция-церия.

При содержании СаО ниже 1% количество формирующихся длиннопризматических зерен недостаточно для проявления эффекта дисперсного упрочнения, а при превышении содержания СаО выше 2% относительная плотность композита не превышает 97% от

15 теоретической, что значительно снижает прочностные характеристики материала.

При увеличении содержания в материале фазы корунда выше 65% требуются более высокие температуры для спекания и снижаются величины прочностных характеристик. При содержании фазы корунда ниже 61% снижается количество фазы гексаалюминатов.

Отклонения от заявляемого содержания диоксида церия приводит или к образованию

20 кубического или моноклинного твердых растворов на основе диоксида циркония, что не позволяет достичь плотноспеченного состояния композитов и уменьшает величины прочностных характеристик.

Предложенное техническое решение позволяет получать композиционный керамический материал, имеющий плотность 4,58-4,62 г/см³ или 99,0-99,8% от

25 теоретической, с высокими значениями трещиностойкости и прочности, а именно: прочность при статическом изгибе $\sigma=900-1000$ МПа, трещиностойкость $k_{Ic}=10,5-11,5$ МПа·м^{1/2}, микротвердость $H=12-12,5$ ГПа и модуль упругости $E=323$ ГПа.

Изобретение иллюстрируется 3 примерами, 3 рисунками и 2 таблицами.

30 Примеры конкретного получения заявляемого керамического композиционного материала приведены для синтеза 50 г нанопорошков.

Пример 1.

К смеси 260 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 52 мл изобутанола добавляют смесь водных растворов солей (концентрация 1 моль/л): 116 мл оксихлорида циркония,

35 16 мл нитрата церия, 493 мл нитрата алюминия, 4,2 мл нитрата кальция. Осаждение ведут при перемешивании в течение 2 часов. Гелеобразный осадок отфильтровывают, промывают пятикратным объемом дистиллированной воды и сушат при 180°C в течение 4 часов в сушильном шкафу. Проводят дезагрегацию в планетарной мельнице диоксид циркониевыми шарами в среде этилового спирта в течение 10 мин; соотношение

40 материал:шары составляет 1:2. Полученный порошок термообработывают в муфельной печи при температуре 1050°C в течение 1 часа, подъем температуры осуществляют со скоростью 10°C/мин. Проводят дезагрегацию в среде этанола в присутствии 15 мл 2% раствора в этаноле поливинилбутираля (ПВБ) в течение 15 мин, после чего порошок высушивают в сушильном шкафу при 120°C. Площадь удельной поверхности,

45 измеренная методом БЭТ, составила 44 м²/г. Из полученных порошков прессуют в стальной пресс-форме при удельном давлении 200 МПа образцы размерами 4×4×32 мм. Спекание проводят в печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде с выдержкой при конечной температуре 1600°C в течение 2 часов, подъем

температуры осуществляют со скоростью 5°С/мин. Относительная плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 4,58 г/см³ или 99,0% от теоретической. Микроструктура керамики приведена на рис. 2.

В фазовом составе присутствует гексаалюминат кальция - церия в количестве не менее 6 об. %.

Пример 2.

К смеси 280 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 56 мл изобутанола добавляют смесь водных растворов солей (концентрация 1 моль/л): 113,4 мл оксихлорида циркония, 18,3 мл нитрата церия, 491 мл нитрата алюминия, 4,4 мл нитрата кальция. Проводят осаждение и остальные процедуры также как в примере 1, кроме термообработки в муфельной печи, которую проводят при температуре 1100°С в течение 1 часа. Площадь удельной поверхности, измеренная методом БЭТ, составила 36 м²/г. Далее компактируют и спекают образцы аналогично примеру 1, кроме конечной температуры, которая составляет 1630°С, и выдержки в течение 1 часа. Микроструктура керамики приведена на рис. 3а. Относительная плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 4,60 г/см³ или 99,3% от теоретической. В фазовом составе присутствует гексаалюминат кальция-церия в количестве не более 7 об. %.

Пример 3.

К смеси 280 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 56 мл изобутанола добавляют смесь водных растворов солей (концентрация 1 моль/л): 110,7 мл оксихлорида циркония, 18,4 мл нитрата церия, 494 мл нитрата алюминия, 8,3 мл нитрата кальция. Проводят осаждение и остальные процедуры так же, как в примере 1, кроме термообработки в муфельной печи, которую проводят при температуре 1050°С в течение 1 часа. Площадь удельной поверхности, измеренная методом БЭТ, составила 46 м²/г. Компактируют образцы аналогично примеру 1. Спекание образцов композитов проводят при конечной температуре 1630°С в течение 2 часов. Относительная плотность образцов, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 4,62 г/см³ или 99,8% от теоретической. Микроструктура материала приведена на рис. 3б, который иллюстрирует присутствие фазы гексаалюмината кальция-церия в количестве 8 об. %.

Свойства материала в сравнении с прототипом представлены в таблице 1.

Таблица 1 Свойства материалов по прототипу и изобретению

Материал	Относит. плотность		σ	K_{Ic}	H	E
	г/см ³	%				
Заявляемый	г/см ³	%	МПа	МПа · м ^{1/2}	ГПа	ГПа
Пример №1	4,58	99,0	900	10,5	12	322
Пример №.2	4,60	99,3	950	11,0	12	323
Пример №.3	4,62	99,8	1000	11,5	12,5	324
Прототип	4,36	99,0	1150	8,5	19	350

На рис. 1 приведена дифрактограмма керамического порошка после термической обработки при 1400°С, т.е. в интервале, соответствующем процессу спекания материала, которая подтверждает его трехфазный состав, включающий корунд, тетрагональный твердый раствор диоксида циркония и гексаалюминат кальция-церия (CeCa)Al₁₂O₁₉.

Идентификация произведена по картотеке международного банка стандартов (JCPDS) Обозначения k - корунд (α - Al_2O_3) карт №10-0173; T-T - ZrO_2 карт №17-0923; h - $(\text{CeCa})\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ карт №38-0470.

На рис. 2 представлена микроструктура керамического композиционного материала, выполненная на растровом электронном микроскопе, иллюстрирующая трехзерновой состав и присутствие длиннопризматических зерен.

Рис. 3 (а, б) иллюстрирует вид зерен в микроструктуре заявляемого керамического композиционного материала, полученный с помощью атомно-силового микроскопа.

В таблице 2 представлены данные содержания элементов в длиннопризматических зернах, полученные с помощью рентгеновского микроанализа на энергодисперсионном спектрометре «INCA Energy 300», которые подтверждают образование $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (гексаалюмината кальция-церия).

Таблица 2.

Элемент	Ат. %
O	64,2
Al	33,2
Ce	1,3
Ca	1,3

Формула изобретения

1. Композиционный керамический материал на основе синтезированных нанопорошков, содержащий корунд и тетрагональный диоксид циркония, отличающийся тем, что содержит гексаалюминат кальция-церия - $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ при следующем соотношении компонентов, об. %:

63-66 - Al_2O_3 (корунд),

6-8 - $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (гексаалюминат кальция-церия),

остальное - тетрагональный ZrO_2 (Ce-TZP).

2. Способ получения композиционного керамического материала по п. 1, включающий одновременное осаждение из смеси одномолярных растворов солей оксихлорида циркония, нитрата церия, нитрата алюминия и нитрата кальция раствором аммиака прекурсоров, отличающийся тем, что осаждение проводят обратным способом в присутствии изобутанола и термообработку проводят при температуре 1050-1100°C, что обеспечивает наноразмерность порошков, имеющих химический состав (мол. %)

$61 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 < 65$, $28 \leq \text{ZrO}_2 < 34$, $4 \leq \text{CeO}_2 < 5$, $1 \leq \text{CaO} < 2$,

что инициирует в процессе спекания при конечной температуре 1600-1630°C формирование in situ дисперсно-упрочняющей фазы гексаалюмината кальция-церия ($[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$).

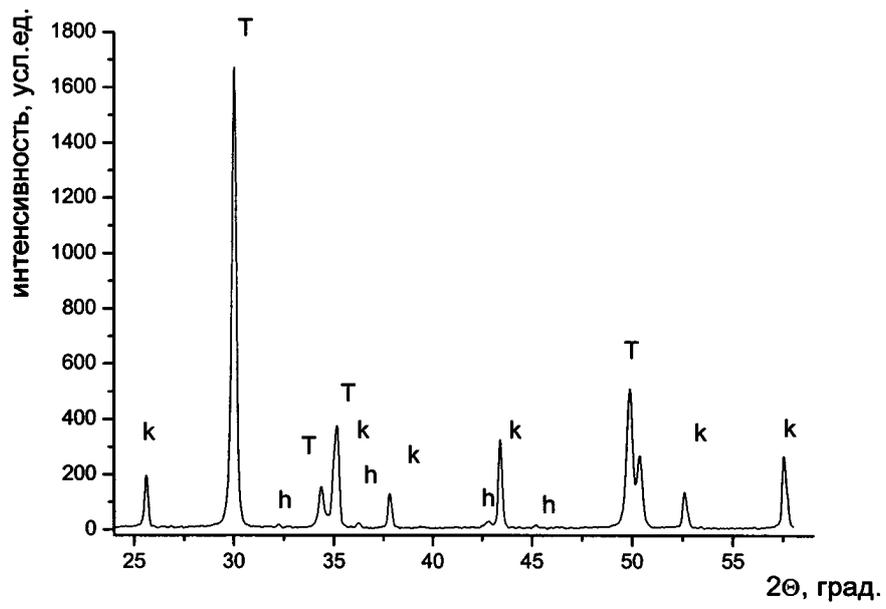


Рис.1

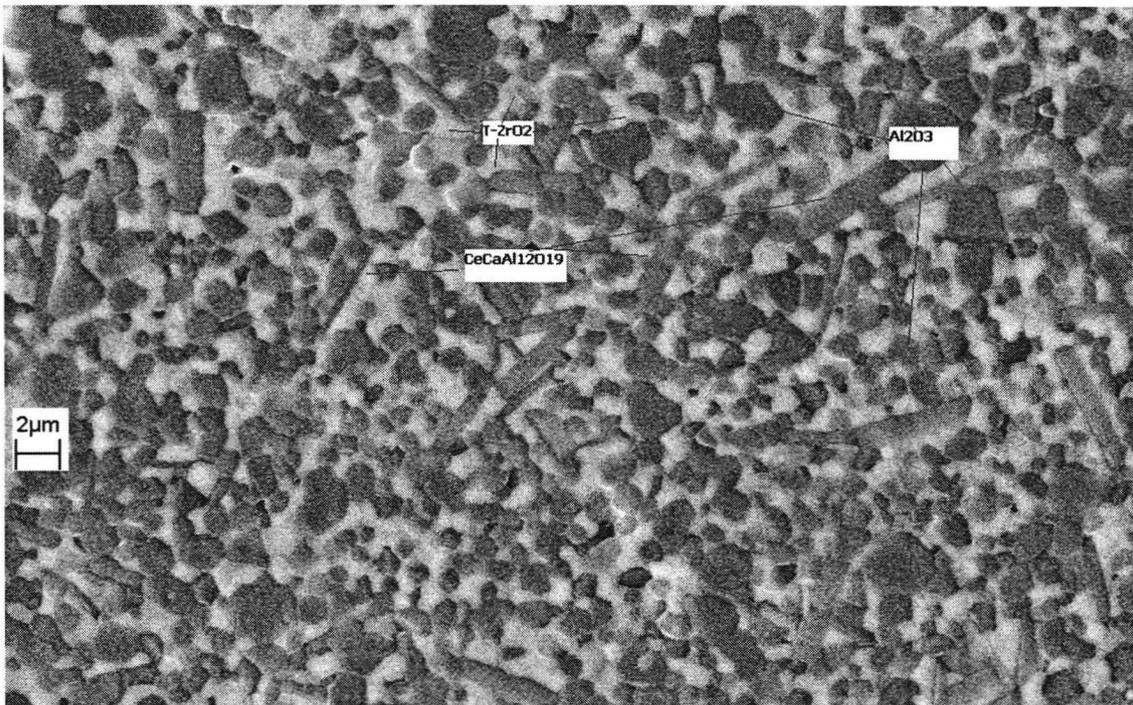
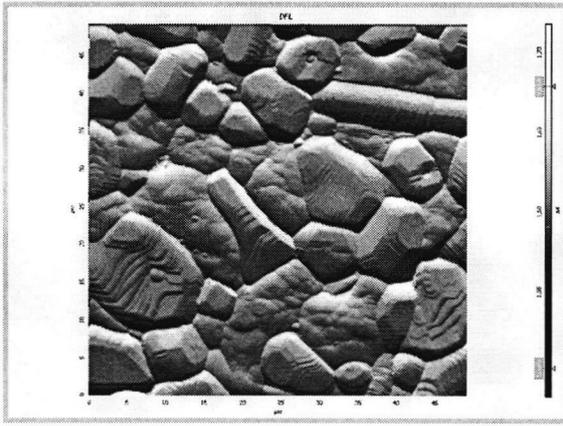
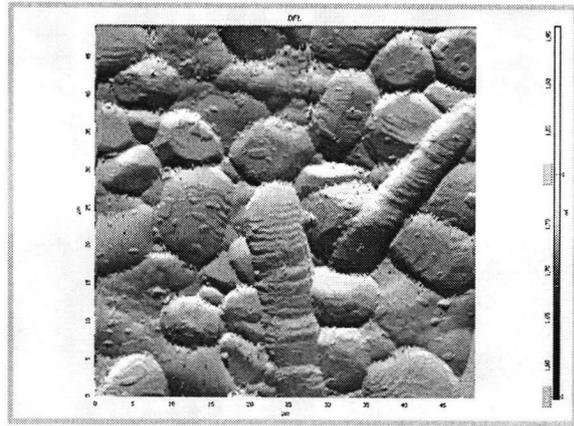


Рис.2



а



б

Рис.3