



ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 35/486 (2018.08); C04B 2235/3246 (2018.08); C04B 2235/3272 (2018.08); C04B 2235/3427 (2018.08);
C04B 2235/781 (2018.08); B82Y 40/00 (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017138448, 03.11.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
03.11.2017

Дата регистрации:
19.12.2018

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 03.11.2017

(45) Опубликовано: 19.12.2018 Бюл. № 35

Адрес для переписки:

119334, Москва, Ленинский пр-кт, 49,
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки Институт металлургии и
материаловедения им. А.А. Байкова
Российской академии наук (ИМЕТ РАН)

(72) Автор(ы):

Баринов Сергей Миронович (RU),
Гольдберг Маргарита Александровна (RU),
Кочанов Герман Петрович (RU),
Крылов Андрей Игоревич (RU),
Смирнов Валерий Вячеславович (RU),
Смирнов Сергей Валерьевич (RU)

(73) Патентообладатель(и):

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

(56) Список документов, цитированных в отчете
о поиске: US 2015/0203650 A1, 23.07.2015. RU
2572101 C1, 27.12.2015. US 2004/0079927 A1,
29.04.2004. RU 2532818 C2, 10.11.2014. US 2004/
0079927 A1, 29.04.2004. SU 997393 A1,
23.08.1991.

(54) **Керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации**

(57) Реферат:

Изобретение относится к области получения высокоплотной керамики на основе тетрагонального диоксида циркония и может быть использовано в качестве износостойких изделий, режущего инструмента, керамических подшипников, а также имплантатов для замещения костных дефектов. Керамический материал получают из шихты, содержащей, масс. %, 2-5 силиката натрия, 0,5-2 оксида железа и 93-97,5 тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного оксидом иттрия.

Полученный материал характеризуется нанокристаллической структурой с размером кристаллов 50-100 нм, открытой пористостью не более 0,01% и высокими механическими характеристиками: прочностью при изгибе не менее 400 МПа. Технический результат изобретения - увеличение прочности материалов, спекающихся до плотного состояния при низкой температуре 1250°C, что стало возможным в результате совместного использования добавок силиката натрия и оксида железа. 1 табл.



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 35/486 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C04B 35/486 (2018.08); *C04B 2235/3246* (2018.08); *C04B 2235/3272* (2018.08); *C04B 2235/3427* (2018.08); *C04B 2235/781* (2018.08); *B82Y 40/00* (2018.08)

(21)(22) Application: **2017138448, 03.11.2017**

(24) Effective date for property rights:
03.11.2017

Registration date:
19.12.2018

Priority:

(22) Date of filing: **03.11.2017**

(45) Date of publication: **19.12.2018 Bull. № 35**

Mail address:

119334, Moskva, Leninskij pr-kt, 49, Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN)

(72) Inventor(s):

**Barinov Sergej Mironovich (RU),
Goldberg Margarita Aleksandrovna (RU),
Kochanov German Petrovich (RU),
Krylov Andrej Igorevich (RU),
Smirnov Valerij Vyacheslavovich (RU),
Smirnov Sergej Valerevich (RU)**

(73) Proprietor(s):

Federalnoe gosudarstvennoe byudzhethnoe uchrezhdenie nauki Institut metallurgii i materialovedeniya im. A.A. Bajkova Rossijskoj akademii nauk (IMET RAN) (RU)

(54) **CERAMIC MATERIAL WITH LOW TEMPERATURE OF SINTERING BASED ON ZIRCONIUM DIOXIDE OF TETRAGONAL MODIFICATION**

(57) Abstract:

FIELD: ceramics.

SUBSTANCE: invention relates to the field of producing high-density ceramics based on tetragonal zirconia and can be used as wear-resistant products, cutting tools, ceramic bearings, as well as implants for replacing bone defects. Ceramic material is obtained from a mixture containing, in mass. %, 2–5 sodium silicate, 0.5–2 iron oxide and 93–97.5 tetragonal zirconia stabilized with yttrium. Material obtained is

characterized by a nanocrystalline structure with a crystal size of 50–100 nm, an open porosity of not more than 0.01 % and high mechanical characteristics: flexural strength of at least 400 MPa.

EFFECT: increase in strength of materials sintered to a dense state at a low temperature of 1,250 °C as a result of the combined use of additives of sodium silicate and iron oxide.

1 cl, 1 tbl

RU 2 675 391 C1

RU 2 675 391 C1

Изобретения относятся к области получения высокоплотной керамики на основе диоксида циркония. Плотные прочные керамические диоксида циркония тетрагональной модификации обладают высокой стойкостью к воздействию химических и биологической сред, высокими механическими свойствами, что позволяет их использовать в качестве износостойких изделий, различного режущего инструмента, в том числе, медицинских скальпелей, керамических подшипников, а также имплантатов для замещения костных дефектов.

Основным недостатком технологии керамики на основе диоксида циркония является высокая температура спекания 1700-1750 С [Андрианов, Н.Т., Балкевич, В.Л., Беляков, А.В., Власов, А.С., Гузман, И.Я., Лукин, Е.С., ... & Скидан, Б.С. Химическая технология керамики: учеб. пособие для вузов / Под ред. ИЯ Гузмана //М.: ООО Риф «Стройматериалы», 2012. - 496 с. - 2012].

Низкотемпературные керамические материалы с температурой спекания ниже 1400°С получают при использовании специальных дорогостоящих методов спекания (горячего и изостатического прессования) или за счет использования высокоактивных к спеканию ультрадисперсных порошков с высокой площадью удельной поверхностью и спекающих добавок, образующих расплав.

Так известен керамический материал тетрагональной модификации [M. Trunec and K. Maca Compaction and Pressureless Sintering of Zirconia Nanoparticles // J. Am. Ceram. Soc., 90 [9] 2735-2740 (2007)] с температурой спекания около 1100°С и относительной плотностью 99,1%. Низкая температура спекания и достижение относительной плотности 99,1% является следствием использования ультрадисперсных порошков с высокой площадью удельной поверхности 123 м²/г. Недостатком данного материала является использование дорогостоящего оборудования для изостатического уплотнения при прессовании образцов, а также относительно низкая плотность материала, что приводит к снижению прочности.

Наиболее близким по техническому решению и достигаемому эффекту является керамический материал тетрагональной модификации [патент

№2572101 «Керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации»] с температурой спекания около 1150°С. Низкая температура спекания, достижение относительной плотности (открытая пористость не более 0,01%) и прочности до 350 МПа достигается за счет использования ультрадисперсных порошков 150 м²/г и применения добавки - силиката натрия в количестве 2-5 масс. %. Недостатком данного материала является низкая прочность материала. Это является следствием содержания в материале аморфной стеклофазы низкой прочности.

Технический результат изобретения заключается в создании материала на основе диоксида циркония тетрагональной модификации, спекающегося до плотного состояния (открытая пористость не более 0,01%) при низкой температуре 1200-1250°С, и характеризующийся высокими механическими характеристиками: прочностью при изгибе не менее 400 МПа.

Технический результат достигается тем, что керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации, содержит добавку оксида железа, способствующую спеканию при 1200-1250°С при следующих соотношениях компоненты в материале: добавка силикат натрия 2-5 масс. %, добавка оксид железа 0,5-2 масс. %, тетрагональный диоксид циркония (содержание оксида иттрия 3-9 мол. %) -остальное, полученный материал характеризуется прочностью при изгибе не менее 400 МПа, равномерной однородной структурой с

размером кристаллов около 50-100 нм и открытой пористостью не более 0,01%.

Керамический материал указанного состава неизвестен. При спекании добавка -силикат натрия (температура плавления около 1080-1100°C) образует
 5 низкотемпературный расплав, что способствует спеканию материала по жидкофазному механизму. Добавка - оксид железа, в результате создания в решетке диоксида циркония дефектов, интенсифицирует спекание и способствует плотному срастанию кристаллов. В результате спекание до плотного состояния (открытая пористость не более 0,01%) становится возможным при низких температурах 1250°C, что позволяет получить
 10 высокие механические свойства (прочность при изгибе не менее 400 МПа). При температурах спекания более 1400°C происходит рост кристаллов, что приводит к снижению прочности. При температурах ниже 1100°C падение прочности происходит в следствии увеличения пористости. При использовании добавки менее 2 масс. % силиката натрия и менее 0,5 масс. % оксида железа материал имеет высокую открытую пористость, что приводит к снижению прочности материала. При использовании
 15 добавки более 5 масс. % силиката натрия в материале в качестве второй фазы остается непрочные соединения силиката натрия, содержание которых приводит к снижению прочности керамики. При содержании оксида железа более 5 масс. % происходит рост кристаллов керамики и как следствие прочность снижается. При содержании оксида иттрия менее 3 мол. % образуется моноклинная модификация, а при более 9 мол. %
 20 кубическая модификация, содержание которых также снижает прочность материала.

Пример. Керамику получали из нанодисперсных порошков диоксида циркония, содержащего 9 мол. % оксида иттрия, с удельной поверхностью 100 м²/г. В порошки вводили силикат натрия в количестве 5 масс. % в виде порошка и оксид железа 2 масс. %.
 25 Смешение проводили на планетарной мельнице в течение 30 минут до получения порошка с равномерным распределением добавки. Для получения образцов, порошок прессовали в виде балочек размером 30*3*3 мм. Полученные образцы спекали при температуре 1200°C. В результате получали керамический материал, состоящий из 100% тетрагональной фазы. Материал характеризовался однородной мелкокристаллической
 30 структурой с размером кристаллов 50-100 нм, открытой пористостью не более 0,01%, прочностью при изгибе 400 МПа.

Были изготовлены образцы керамики, имеющие составы в пределах заявленных, и определены их свойства в сравнении с прототипом. Полученные результаты сведены в таблицу.

Образец	Содержание Y ₂ O ₃ по отношению к ZrO ₂ , мол.%	Содержание добавки силикат натрия, масс.%	Содержание добавки оксид железа, масс.%	Температура спекания, °C	Размер кристаллов, нм	Фазовый состав, спеченной керамики	Прочность при изгибе, МПа	Открытая пористость, %	Примечание
1	9	5	2	1200	50-100	Тетрагональная	400	Не более 0,01	
2	3	2	0,5	1250	80-100	Тетрагональная	420	Не более 0,01	
3 (п. это тип)	3	5	0	1150	около 100	Тетрагональная	350	Не более 0,01	
4	1	10	5	1400	700-1500	Моноклинная	10-20	0,2	Образование трещин
5	12	1	0,1	1100	100-300	Кубическая, тетрагональная	20-30	10-12	

3

45

(57) Формула изобретения

Керамический материал с низкой температурой спекания на основе диоксида циркония тетрагональной модификации, содержащий добавку силикат натрия, отличающийся тем, что содержит добавку оксида железа, при следующих соотношениях компонентов

в материале, масс. %:

добавка силикат натрия - 2-5,

добавка оксид железа - 0,5-2,

тетрагональный диоксид циркония (содержание оксида иттрия 3-9 мол. %) - 93,0-97,5,

5 полученный материал характеризуется температурой спекания 1200-1250°C,
прочностью при изгибе не менее 400 МПа, равномерной однородной структурой с
размером кристаллов около 50-100 нм и открытой пористостью не более 0,01%.

10

15

20

25

30

35

40

45