



(51) МПК
C04B 35/486 (2006.01)
C04B 35/624 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 35/486 (2018.08); *C04B 35/624* (2018.08); *C04B 2235/3246* (2018.08); *C04B 2235/3225* (2018.08);
C04B 2235/96 (2018.08); *B82Y 40/00* (2018.08)

(21)(22) Заявка: 2017121375, 20.06.2017

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 20.06.2017

Дата регистрации:
 12.03.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 20.06.2017

(43) Дата публикации заявки: 20.12.2018 Бюл. № 35

(45) Опубликовано: 12.03.2019 Бюл. № 8

Адрес для переписки:

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

(72) Автор(ы):

Подзорова Людмила Ивановна (RU),
 Ильичёва Алла Александровна (RU),
 Михайлина Нина Алесандровна (RU),
 Пенькова Ольга Ивановна (RU),
 Губарева Валерия Евгеньевна (RU),
 Коновалов Анатолий Анатольевич (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: МИХАЙЛИНА Н.А. и др.

"Керамика на основе тетрагонального
 диоксида циркония для реставрационной
 стоматологии", "Перспективные
 материалы", 2010, N3, с.44-48. SU 1701705 A1,
 30.12.1991. BY 13736 C1, 30.10.2010. SU 990063
 A1, 07.03.1991. RU 2491253 C1, 27.08.2013. WO
 1995029141 A1, 02.11.1995. US 2004/0192535
 A1, 30.09.2004.

(54) КЕРАМИЧЕСКИЙ МАТЕРИАЛ И СПОСОБ ЕГО ПОЛУЧЕНИЯ

(57) Реферат:

Изобретение относится к области керамических материалов на основе тетрагонального диоксида циркония и способу его получения. Материал может быть использован для изготовления изделий конструкционного и медицинского назначения, преимущественно для каркасов цельнокерамических реставраций в стоматологии. Керамический материал на основе синтезированных нанопорошков, имеющих химический состав, мол. %: ZrO_2 96,0÷96,5, Yb_2O_3 2,5÷3,3, Y_2O_3 0,7÷1,0, содержит твердый раствор

$Zr_{1-n}[YbY]_nO_2$. Способ получения керамического материала включает обратное осаждение в присутствии изобутанола и 0,1% водного раствора поливинилпирролидона смеси одномолярных растворов солей оксихлорида циркония, нитрата иттербия и нитрата иттрия раствором аммиака, термообработку при температуре 750°C, деагломерацию, компактирование и спекание при температуре 1450°C. Свойства керамического материала: относительная плотность 99,2-99,8%, прочность при статическом изгибе 900-950 МПа,

трещиностойкость 15-15,5 МПа·м^{1/2},
микротвердость 10 ГПа и модуль упругости 205
ГПа. Керамический материал сохраняет величины

прочностных характеристик после воздействия
факторов, имитирующих длительное нахождение
в биосреде (in vivo). 2 н.п. ф-лы, 2 ил., 1 табл., 3
пр.

R U 2 6 8 1 7 8 8 C 2

R U 2 6 8 1 7 8 8 C 2



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 35/486 (2006.01)
C04B 35/624 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C04B 35/486 (2018.08); *C04B 35/624* (2018.08); *C04B 2235/3246* (2018.08); *C04B 2235/3225* (2018.08);
C04B 2235/96 (2018.08); *B82Y 40/00* (2018.08)

(21)(22) Application: 2017121375, 20.06.2017

(24) Effective date for property rights:
20.06.2017Registration date:
12.03.2019

Priority:

(22) Date of filing: 20.06.2017

(43) Application published: 20.12.2018 Bull. № 35

(45) Date of publication: 12.03.2019 Bull. № 8

Mail address:

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

(72) Inventor(s):

Podzorova Lyudmila Ivanovna (RU),
Ilicheva Alla Aleksandrovna (RU),
Mikhajlina Nina Alesandrovna (RU),
Penkova Olga Ivanovna (RU),
Gubareva Valeriya Evgenevna (RU),
Kononov Anatolij Anatolevich (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 AND METHOD FOR ITS OBTAINING**

(57) Abstract:

FIELD: chemistry.

SUBSTANCE: invention relates to the field of ceramic materials based on tetragonal zirconium and a method for its production. Material can be used for the manufacture of products for structural and medical purposes, mainly for the framework of all-ceramic restorations in dentistry. Ceramic material based on synthesized nanopowders with chemical composition, mol. %: ZrO_2 96.0÷96.5, Yb_2O_3 2.5÷3.3, Y_2O_3 0.7÷1.0, contains solid solution $Zr_{1-n}[YbY]_nO_2$. Method of obtaining a ceramic material includes reverse sedimentation in the presence of isobutanol and 0.1 % aqueous solution of polyvinylpyrrolidone mixture of

one-molar solutions of salts of zirconium oxychloride, nitrate of ytterbium and yttrium nitrate with ammonia solution, heat treatment at 750 °C, deagglomeration, compaction and sintering at a temperature of 1,450 °C. Properties of ceramic material: relative density of 99.2–99.8 %, strength at static bending 900–950 MPa, crack resistance 15–15.5 MPa·m^{1/2}, microhardness of 10 GPa and modulus of elasticity of 205 GPa.

EFFECT: ceramic material retains the values of the strength characteristics after exposure to factors that mimic a long stay in the biological environment (in vivo).

2 cl, 2 dwg, 1 tbl, 3 ex

Изобретение относится к области керамических материалов на основе тетрагонального диоксида циркония и способу его получения. Материал может быть использован для изготовления изделий конструкционного и медицинского назначения, например, для каркасов цельнокерамических реставраций в стоматологии.

5 Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония активно используется в имплантологии и протезировании, благодаря высокой биосовместимости и комплексу полезных свойств, таких как высокие прочностные характеристики и износостойкость, отсутствие чувствительности к температуре и гальваническим эффектам, что является важным преимуществом по сравнению с металлами или металлокерамикой, которые
10 также используют для этих целей.

Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттрия, известна как материал для цельнокерамических реставраций в стоматологии [Лебеденко И.Ю., Хван В.И., Деев М.С., Лебеденко А.И. Цирконий, циркон, диоксид циркония. - Российский стоматологический журнал. - 2008. - №4. - С.
15 50-55; Однако по мере нарастающего практического применения в медицине керамики на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттрия, был выявлен ряд недостатков его использования при длительном нахождении в среде организма, таких как недостаточно высокая устойчивость к хрупкому разрушению, а также деградация механических свойств, обусловленная изменением фазового состава
20 материала: появлением фазы моноклинного диоксида циркония. Данное явление получило название эффекта низкотемпературного старения и описано в научной литературе (low temperature degradation) [Swab J.J. Low Temperature Degradation of Y-TZP Materials. // J. Mat. Science. 1991.V. 26. P. 670-672; J. Chevalier, B. Cales, J.M. Drouin Low temperature ageing of 3Y-TZP//J Am Ceram Soc. 1999. V 82. P. 2150-2154].

25 Известен керамический материал фирмы VITA «VITA In Ceram - YZ», [Цельнокерамические реставрации из оксидной керамики «VITA In Ceram - YZ» <http://www.vita-blocs.ru/>], на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттрия, в который, в целях снижения влияния низкотемпературного старения на прочностные свойства, введен Al_2O_3 в количестве не более 5%.

30 Недостатком керамического материала данного изобретения является низкое значение устойчивости к хрупкому разрушению, трещиностойкость по коэффициенту K_{IC} не превышает **5,9 МПа·м^½**.

Известен способ получения керамики на основе диоксида циркония для реставрационной стоматологии [Патент РФ №2536593, С04В 35/486, С04В 35/624 опубл.
35 27.12.2014], в котором обеспечивается совместное осаждение гидроксидов циркония, иттрия и алюминия, последовательное фильтрование, замораживание и кристаллизация ксерогелей.

Недостатком данного способа является включение дорогостоящего этапа
40 замораживания продуктов осаждения и использование исходных разбавленных растворов (~0.1-0.2М) солей циркония, иттрия и алюминия, что значительно снижает выход конечного продукта. Плотность керамических материалов не превышает 92% от теоретической плотности, что отрицательно влияет на устойчивость механических характеристик керамик в условиях низкотемпературного старения.

45 Наиболее близким аналогом изобретения по совокупности существенных признаков является материал, представленный в публикации [Михайлина Н.А., Подзорова Л.И., Румянцева М.Н., Шворнева Л.И. и др. Керамика на основе тетрагонального диоксида циркония для реставрационной стоматологии // Перспективные материалы. - 2010, №3,

С. 44-48]. Керамический материал на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами иттербия, получен из исходных порошков, синтезированных прямым одновременным осаждением компонентов.

Недостатком данного керамического материала является низкое значение прочности (прочность при статическом изгибе 700МПа), а способ получения исходных порошков не обеспечивает достаточную дисперсность и гомогенность, что влияет на неоднородность зернового состава микроструктуры керамики.

Задача, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, заключается в создании на основе синтезируемых гомогенных и наноразмерных порошков керамического материала с высокими механическими характеристиками стабильными при низкотемпературном старении.

Техническим результатом изобретения является создание керамического материала с высокими параметрами трещиностойкости и прочности, величины которых стабильны в условиях низкотемпературного старения, а именно: после воздействия факторов, соответствующих длительному нахождению *in vivo*.

Технический результат достигается тем, что керамический материал, содержащий сложнооксидный твердый раствор $Zr_{1-n}[YbY]_nO_2$, получают на основе шихты, имеющей следующий химический состав (мол. %) ZrO_2 96,0÷96,5; Yb_2O_3 - 2,5÷3,3; Y_2O_3 0,7÷1,0 и при этом суммарное содержание Yb_2O_3 и Y_2O_3 не превышает 4 мол. %, а способ получения включает обратное осаждение смеси одномолярных растворов солей раствором аммиака в присутствии изобутанола и поливинилпирролидона, термообработку при температуре 750°C, компактирование шихты и спекание компактов при конечной температуре 1450°C.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в следующем.

Предлагаемый способ получения обеспечивает наиболее равномерное, гомогенное распределение реагентов в исходных порошках, что, соответственно, приводит к снижению дефектности спекаемого материала. Заявляемый химический состав и наноразмерность порошков способствуют образованию твердого раствора тетрагональной структуры на основе диоксида циркония, стабилизированного катионами иттербия и иттрия. Формирование сложнооксидного твердого раствора $Zr_{1-n}[YbY]_nO_2$ тетрагональной структуры оказывает влияние на сдерживание роста и рекристаллизацию зерен данной фазы при термообработке, тем самым обеспечивается достижение относительной плотности спеченного материала не менее 99% от теоретической плотности. Указанные факторы обеспечивают повышение прочностных характеристик керамического материала и их стабильность в условиях низкотемпературного старения.

Заявляемый керамический материал имеет прочность при статическом изгибе не менее 900 МПа, $K_{Ic} = 15 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ и сохраняет величины прочностных характеристик в условиях низкотемпературного старения, после воздействия факторов, имитирующих длительное нахождение в биосреде (*in vivo*). Последнее проверено согласно ISO 13356 (4.8 Accelerated Aging Test): использовали гидротермальную обработку (ГТО) продолжительностью 5 часов при температуре 134°C и давлении 200кПа. Свойства материалов по прототипам и изобретению до и после гидротермальной обработки представлены в таблице.

Согласно изобретению способ получения керамического материала включает следующие операции: смесь растворов оксихлорида циркония, нитратов иттербия и

иттрия концентрацией 1 моль/л, взятых в количествах, обеспечивающих химический и фазовый составы заявляемого материала, при постоянном перемешивании помещают в раствор аммиака в присутствие изобутанола и 0,1% раствора поливинилпирролидона и осаждают гидрогели, проводят сушку при температуре 180°C. Полученные ксерогели термообработывают при температуре 750°C, что обеспечивает высокую степень закристаллизованности основной фазы, и проводят деагломерацию в планетарной мельнице. Описанные процедуры обеспечивают получение гомогенных нанопорошков с удельной поверхностью не менее 40 м²/г. Затем порошки компактируют методом двухстороннего одноосного прессования и спекают в камерной электрической печи в воздушной среде с выдержкой в течение 2 часов при конечной температуре 1450°C, подъем температуры осуществляют со скоростью 5°C/мин. После спекания керамические образцы имеют относительную плотность 99,2÷99,8% от теоретической плотности при отсутствии открытой пористости.

Отклонения от заявляемого содержания компонентов оказывают влияние на степень спекания, снижая относительную плотность керамического материала, и, соответственно, прочностные характеристики и их стабильность в условиях низкотемпературного старения. Термообработка ксерогелей, полученных в присутствии изобутанола и поливинилпирролидона, при температуре 750°C определяет получение исходных порошков с удельной поверхностью не менее 40 м²/г, что обеспечивает высокую активность при спекании. Снижение температуры термообработки ксерогелей определяет сохранение анионных остатков и присутствие аморфизированной фазы, что не позволяет получать плотноспеченные образцы, а повышение температуры термообработки ксерогелей резко снижает дисперсность порошков, удельная поверхность которых не достигает 20 м²/г. Проведение спекания при температурах ниже 1450°C приводит к получению образцов, имеющих открытую пористость, а при повышении температуры приводит к рекристаллизации и появлению закрытой пористости, первое и второе вызывает снижение прочности керамических образцов.

Таким образом, повышение прочности керамического материала и устойчивости к воздействию факторов, соответствующих длительному нахождению *in vivo*, достигаются за счет формирования сложнооксидной формы твердого раствора $Zr_{1-n}[YbY]_nO_2$ тетрагональной структуры, обеспечивающего получение керамического материала с тонкозерновой однородной микроструктурой при отсутствии открытой пористости.

Предложенное техническое решение позволяет получать керамический материал, имеющий плотность 99,2÷99,8% от теоретической, с прочностью при статическом изгибе $\sigma=900-950$ МПа, трещиностойкостью $K_{Ic} = 15 - 15,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, микротвердостью $H=10$ ГПа и модулем упругости $E=205$ ГПа, который сохраняет величины прочностных характеристик после воздействия факторов, имитирующих длительное нахождение в биосреде. Достигнутые параметры позволяют использовать данную керамику в реставрационной стоматологии.

Изобретение иллюстрируется 3 примерами, 3 рисунками и 1 таблицей.

Примеры конкретного получения заявляемого керамического материала приведены для синтеза 100 г нанопорошков.

45 Пример 1.

Для получения порошков химического состава (мол.%) ZrO_2 96,5%, Yb_2O_3 - 2,5% и Y_2O_3 1,0% к смеси 678 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 135 мл изобутанола добавляют смесь водных растворов солей (концентрации 1 моль/л), взятых в следующих

объемах: 736 мл оксихлорида циркония, 38 мл нитрата иттербия, 15 мл хлорида иттрия и 100 мл 0,1%-ного водного раствора ПВП. Осаждение ведут при перемешивании в течение 2 часов. Гелеобразный осадок отфильтровывают, промывают пятикратным объемом дистиллированной воды и сушат при температуре 180°C в течение 4 часов.

5 Полученные ксерогели прокаливают в муфельной печи с выдержкой в течение 1 часа при температуре 750°C. Проводят дезагрегацию в планетарной мельнице корундовыми шарами в среде этилового спирта в течение 15 мин; соотношение материал: шары составляет 1:2. Дифрактометрический анализ порошков показывает присутствие одной кристаллической фазы: твердого раствора на основе диоксида циркония
10 псевдокубической структуры, что иллюстрирует дифрактограмма рисунка 1. Площадь удельной поверхности порошков, измеренная методом БЭТ, составляет 40 м²/г. Из полученных порошков прессуют заготовки в стальной пресс-форме в виде прямых призм размерами 4×4×32 мм при удельном давлении прессования 200 МПа. Спекание керамики проводят в печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде
15 при конечной температуре 1450°C с выдержкой в течение 2 часов. Плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, достигает не менее 99,4% от теоретической плотности. Керамический материал имеет фазовый состав, отвечающий сложнооксидному твердому раствору $Zr_{1-n}[YbY]_nO_2$, что иллюстрирует рис. 2.

Пример 2.

20 Для получения порошков химического состава (мол.%) ZrO_2 96,5%, Yb_2O_3 - 2,7% и Y_2O_3 0,8% к смеси 667 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 133 мл изобутанола добавляют смесь водных растворов солей (концентрации 1 моль/л), взятых в следующих
25 объемах: 723 мл оксихлорида циркония, 41 мл нитрата иттербия, 12 мл хлорида иттрия и 100 мл 0,1%-ного водного раствора ПВП. Далее проводят операции аналогично описанным в примере 1. Площадь удельной поверхности порошков составила 42 м²/г. Плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, достигает не менее 99,8% от теоретической плотности.

Пример 3.

30 Для получения порошков химического состава (мол.%) ZrO_2 96,2%, Yb_2O_3 - 3,1% и Y_2O_3 0,7% к смеси 664 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 132 мл изобутанола добавляют смесь водных растворов солей (концентрации 1 моль/л), взятых в следующих
35 объемах: 715 мл оксихлорида циркония, 47 мл нитрата иттербия и 11 мл хлорида иттрия и 100 мл 0,1%-ного водного раствора поливинилпирролидона (ПВЦ). Далее проводят операции аналогично описанным в примере 1. Площадь удельной поверхности, измеренная методом БЭТ, составила 40 м²/г. Плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, достигает не менее 99,3% от теоретической плотности.

40 В таблице приведены сравнительные данные относительной плотности, трещиностойкости (K_{1c}) керамик прототипа и заявляемого керамического материала, а также их прочности при статическом изгибе до и после гидротермальной обработки (ГТО).

45 На рис. 1 приведены фрагменты дифрактограмм керамических порошков, соответствующих примерам 1, 2 и 3, после термической обработки ксерогелей при 750°C, подтверждающие образование одной фазы твердого раствора на основе диоксида циркония псевдокубической структуры и отсутствие аморфизированных фаз.

На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограмм поверхности керамических

материалов: а) аналога б) заявляемого, иллюстрирующие формирование твердого раствора на основе тетрагонального диоксида циркония. Наблюдаемая у последнего асимметричность основного пика, соответствующего твердому раствору на основе тетрагонального диоксида циркония, коррелирует с изменением межплоскостных расстояний в структуре.

Таблица

Материал	Относительная плотность (ρ)	K_{1c}	Прочность при статическом изгибе (σ)	
			До ГТО	После ГТО
			МПа	МПа
	%	МПа·м ^{1/2}		
Пример 1	99,4	15,0	900	900
Пример 2	99,8	15,0	920	930
Пример 3	99,2	15,0	900	910
Прототип	99,2	15,0	700	700
Погрешность	0,01	$\pm 0,5$	± 50	± 50

(57) Формула изобретения

1. Керамический материал, содержащий сложнооксидный твердый раствор $Zr_{1-n}[YbY]_nO_2$, отличающийся тем, что шихта имеет следующий химический состав, мол. %: ZrO_2 96,0÷96,5; Yb_2O_3 2,5÷3,3; Y_2O_3 0,7÷1,0; при этом суммарное содержание Yb_2O_3 и Y_2O_3 не превышает 4 мол. % .

2. Способ получения керамического материала по п. 1, включающий осаждение смеси одномолярных растворов солей оксихлорида циркония, нитрата иттербия и нитрата иттрия раствором аммиака, термообработку, деагломерацию, компактирование шихты и спекание, отличающийся тем, что используют обратное осаждение компонентов в присутствии изобутанола и 0,1% водного раствора поливинилпирролидона, термообработку проводят при температуре 750°C и спекание при температуре 1450°C.

1

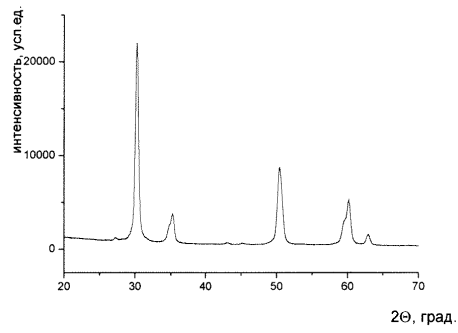
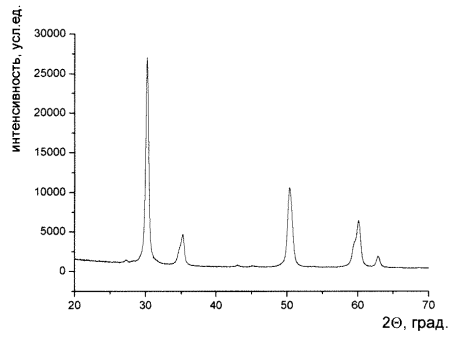
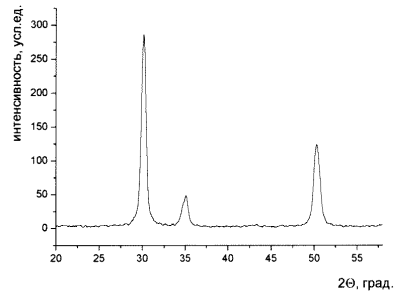
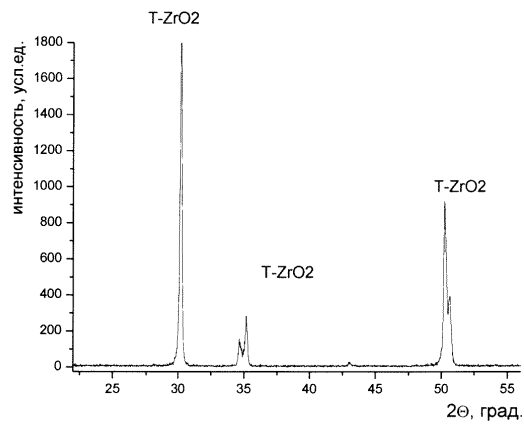
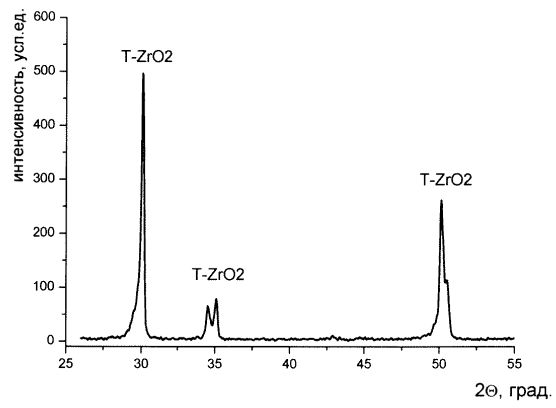


Рис.1

2



а



б

Рис.2