



(51) МПК
C04B 35/488 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

ФЕДЕРАЛЬНАЯ СЛУЖБА
 ПО ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ

(52) СПК

C04B 35/4885 (2019.08); *C04B 35/62625* (2019.08); *C04B 2235/3218* (2019.08); *C04B 2235/3229* (2019.08);
C04B 2235/3208 (2019.08); *C04B 2235/3246* (2019.08); *B82Y 40/00* (2019.08)

(21)(22) Заявка: 2018144742, 18.12.2018

(24) Дата начала отсчета срока действия патента:
 18.12.2018

Дата регистрации:
 30.12.2019

Приоритет(ы):

(22) Дата подачи заявки: 18.12.2018

(45) Опубликовано: 30.12.2019 Бюл. № 1

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),
 Кутузова Валерия Евгеньевна (RU),
 Пенькова Ольга Ивановна (RU),
 Сиротинкин Владимир Петрович (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: ПОДЗОРОВА Л.И. и др.
 "Дисперсное упрочнение композитов системы
 оксида алюминия и тетрагонального диоксида
 циркония, стабилизированного катионами
 церия", Стекло и керамика, 2017, N 6, с.16-20.
 RU 2569113 C1, 20.11.2015. RU 2569525 C2,
 27.11.2015. RU 2021229 C1, 15.10.1994. EP
 2377506 A1, 19.10.2011. US 5002911 A1,
 26.03.1991. EP 2086908 B1, (см. прод.)

(54) КЕРАМИЧЕСКИЙ КОМПОЗИЦИОННЫЙ МАТЕРИАЛ

(57) Реферат:

Изобретение относится к керамическому материаловедению, получению композиционного материала с матрицей диоксида циркония, стабилизированного в тетрагональной форме, и оксида алюминия. Материал может быть использован для изготовления изделий конструкционного и медицинского назначения, в частности ортопедической стоматологии. Техническим результатом изобретения является повышение параметров трещиностойкости и прочности при снижении величины микротвердости керамического композиционного материала с матрицей диоксида циркония. Керамический композиционный материал на

основе шихты, имеющей химический состав (мас.%): $68,5 \leq \text{ZrO}_2 \leq 77,5$; $14 \leq \text{CeO}_2 \leq 16$;
 $6 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 16,5$; $0,5 \leq \text{CaO} \leq 1,0$, содержит тетрагональный диоксид циркония, стабилизированный катионами церия (Ce)-TZP, оксид алюминия (корунд) и $[\text{CaCe}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (гексаалюминат кальция - церия), при следующем соотношении фаз (об.%): $78 \div 87$ (Ce)-TZP, $7 \div 17$ $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, остальное - корунд. Керамический материал имеет прочность при статическом изгибе не менее 900 МПа, $K_{Ic} = 12 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, микротвердость 7,5-8,5

ГПа и сохраняет величины прочностных характеристик после теста гидротермальной

обработки согласно ISO 13356 (4.8 Accelerated Aging Test). 4 ил., 1 табл., 3 пр.

(56) (продолжение):
24.07.2013.

R U 2 7 1 0 6 4 8 C 1

R U 2 7 1 0 6 4 8 C 1



FEDERAL SERVICE
FOR INTELLECTUAL PROPERTY

(51) Int. Cl.
C04B 35/488 (2006.01)
C04B 35/626 (2006.01)
B82Y 40/00 (2011.01)

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(52) CPC

C04B 35/4885 (2019.08); *C04B 35/62625* (2019.08); *C04B 2235/3218* (2019.08); *C04B 2235/3229* (2019.08);
C04B 2235/3208 (2019.08); *C04B 2235/3246* (2019.08); *B82Y 40/00* (2019.08)

(21)(22) Application: **2018144742**, **18.12.2018**(24) Effective date for property rights:
18.12.2018Registration date:
30.12.2019

Priority:

(22) Date of filing: **18.12.2018**(45) Date of publication: **30.12.2019** Bull. № 1

Mail address:

**119334, Moskva, Leninskij pr., 49, Federalnoe
gosudarstvennoe byudzhetnoe 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),
Kutuzova Valeriya Evgenevna (RU),
Penkova Olga Ivanovna (RU),
Sirotkin Vladimir Petrovich (RU)**

(73) Proprietor(s):

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

(54) **CERAMIC COMPOSITE MATERIAL**

(57) Abstract:

FIELD: manufacturing technology.

SUBSTANCE: invention relates to ceramic material science, obtaining a composite material with a zirconium dioxide matrix stabilized in tetragonal form and aluminum oxide. Material can be used for making structural and medical products, particularly orthopedic dentistry. Ceramic composite material is based on a charge having chemical composition (wt%): $68.5 \leq \text{ZrO}_2 \leq 77.5$; $14 \leq \text{CeO}_2 \leq 16$; $6 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 16.5$; $0.5 \leq \text{CaO} \leq 1.0$, contains tetragonal zirconium dioxide, stabilized with cerium (Ce)-TZP cations, aluminum oxide (corundum) and $[\text{CaCe}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$ (calcium-cerium

hexaaluminate) at the following phase ratio (vol%): $78 \div 87$ (Ce)-TZP, $7 \div 17$ $[\text{CaCe}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, the rest – corundum. Ceramic material has static bending strength of not less than 900 MPa, $K_{1s} = 12 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ microhardness 7.5–8.5 GPa and preserves strength characteristics after hydrothermal treatment test according to ISO 13356 (4.8 Accelerated Aging Test).

EFFECT: high crack resistance and strength while reducing the microhardness of the ceramic composite material with a zirconium dioxide matrix.

1 cl, 4 dwg, 1 tbl, 3 ex

RU 2 710 648 C1

RU 2 710 648 C1

Изобретение относится к керамическому материаловедению, получению композиционного материала с матрицей диоксида циркония, стабилизированного в тетрагональной форме, и оксида алюминия. Материал может быть использован для изготовления изделий конструкционного и медицинского назначения, в частности, ортопедической стоматологии.

Керамики и композитные материалы на основе твердых растворов тетрагональной модификации диоксида циркония Т- ZrO_2 (TZP) обладают биоинертностью и хорошей биосовместимостью и находят широкое применение в медицине [Chevalier J., Gremillard, L.: *Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years* // J. Eur. Ceram. Soc. 2009. V.29. N.7. P. 1245-1255; G. Maccauro, P. Rossi, L. Raffaelli and P.F. Manicone *Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices* // *Biomaterials Applications for Nanomedicine*, Editor by Prof. R. Pignatello // 2011. P. 458, P. 299-308]

Известен керамический материал на основе порошков состава 80 мас. % диоксида циркония, стабилизированного Y_2O_3 (Y)-TZP, и 20 мас. % Al_2O_3 , полученный методом денитрации растворов солей в плазме ВЧ разряда и армированный волокнами оксида алюминия, которые формировались при проведении дополнительного отжига в температурном интервале 900-1200°C на воздухе в течение 10 часов [Савченко Н.Л., Королев П.В., Мельников А. Г. и др. Структура и механические характеристики спеченных композитов на основе ZrO_2 - Y_2O_3 - Al_2O_3 // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. 2008. Т. 5. №1. С. 94-99].

Недостатком данного керамического материала являются низкие значения относительной плотности (92% от теоретической), достигнутые при температуре спекания 1600°C, и прочности (максимальная прочность при изгибе 600 МПа), а также сложность технологического цикла.

Известен материал (Патент РФ 2455261) на основе оксидов циркония и алюминия, содержащий нитрид циркония в целях повышения трещиностойкости и твердости.

Недостатком керамического материала данного изобретения является низкое значение прочности при изгибе 650-750 МПа, высокая твердость, а также высокие температуры спекания 1700-1800°C.

Известен керамический композит на основе диоксида циркония(Y)-TZP и оксида алюминия Al_2O_3 (20 мас. %) [Л.В. Морозова, М.В. Калинина, М.Ю. Арсентьев, О.А. Шилова Влияние криохимической и ультразвуковой обработки на текстуру, термическое разложение ксерогелей и свойства нанокерамики в системе $ZrO_2(Y_2O_3)-Al_2O_3$. // *ж. Неорганические материалы*. 2017. т. 53. №6. С. 654-661], который обладает высокими прочностными свойствами (прочность при изгибе до 900 МПа, k_{1C} достигает 11 МПа·м^{1/2}).

Недостатком данного керамического материала является наличие открытой пористости (до 2%), что отрицательно отражается на стабильности механических характеристик при температурах до 200°C и повышенной влажности, т.е. в условиях, имитирующих длительное нахождение в биосреде. Величина микротвердости композита (13-14 МПа) не отвечает использованию керамики в ортопедической стоматологии, т.к. обуславливает повышенную истираемость естественных зубов при контакте с зубным протезом из данного материала.

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, содержащий до 5% Al_2O_3 .

Недостатком данного керамического материала является низкое значение устойчивости к хрупкому разрушению, трещиностойкость по коэффициенту K_{1C} не превышает 5,9 МПа·м^{1/2}.

Наиболее близким аналогом изобретения по совокупности существенных признаков и способу получения является материал, содержащий 35 мол. % Al_2O_3 , представленный в публикации [Л.И Подзорова., А.А Ильичева, О.И Пенькова., Н.А Аладьев., А.С Баикин, А.А Коновалов, Е.С Мороков Дисперсное упрочнение композитов системы Al_2O_3 -[Т-ZrO₂] // ж. Стекло и керамика. 2017. №6. С. 16-20]

Недостатком данного керамического композиционного материала является наличие в фазовом составе моноклинной модификации ZrO₂, которая обуславливает нестабильность механических характеристик в условиях низкотемпературного «старения» [Swab J.J. Low Temperature Degradation of Y-TZP Materials. // J.Mat.Science. 1991. V. 26. P. 670-672]. Также керамический композит имеет повышенное значение микротвердости (11 МПа), что является отрицательным фактором для применения в ортопедической стоматологии.

Задача, на решение которой направлено предлагаемое изобретение, заключается в создании керамического материала с высокими прочностными параметрами, стабильными при низкотемпературном «старении», и имеющего пониженное значение микротвердости.

Техническим результатом изобретения является повышение параметров трещиностойкости и прочности при снижении величины микротвердости керамического композиционного материала с матрицей диоксида циркония.

Технический результат достигается тем, что керамический композиционный материал на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами церия (Ce)-TZP, и корунда, модифицированный оксидом кальция, имеет химический состав шихты (мас. %): $68,5 \leq \text{ZrO}_2 \leq 77,5$; $14 \leq \text{CeO}_2 \leq 16$; $6 \leq \text{Al}_2\text{O}_3 \leq 16,5$; $0,5 \leq \text{CaO} \leq 1,0$, а сформированные кристаллические фазы дополняются гексаалюминатом кальция- церия $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, при этом соотношение фаз в композите отвечает (об.%): 78÷87 (Ce)-TZP, 7÷17 $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$, остальное -корунд.

Сущность предлагаемого изобретения заключается в следующем.

Заявляемый химический состав и используемый способ получения шихты обеспечивают гомогенное распределение компонентов и увеличение контактов в системе, что инициирует в процессе спекания, осуществляемого при температурах 1500-1550°C, формирование трехфазного состава, визуализируемого в микроструктуре в виде зерен различного габитуса: глобулярные соответствуют фазе (Ce)-TZP, ромбоэдрические - корунду (α - Al_2O_3) и длиннопризматические - гексаалюминату кальция- церия $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$. Повышение прочностных характеристик определяется суммированием влияния эффектов трансформационного упрочнения, обусловленного фазой (Ce)-TZP, и дисперсного упрочнения за счет фазы $[\text{CeCa}]\text{Al}_{12}\text{O}_{19}$. Устойчивость в условиях низкотемпературного старения обеспечивается присутствием распределенных алюминосодержащих фаз.

Заявляемый керамический материал имеет прочность при статическом изгибе не менее 900 МПа, $K_{1C} = 12 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, микротвердость 7,5-8,5 ГПа и сохраняет величины

прочностных характеристик после теста гидротермальной обработки согласно ISO 13356 (4.8 Accelerated Aging Test). Свойства материалов по прототипам и изобретению, а также после гидротермальной обработки представлены в таблице 1.

Отклонения от заявляемого содержания компонентов оказывают влияние на прочностные характеристики и их стабильность в условиях низкотемпературного старения. Общее содержание в составе Al_2O_3 ниже 6% недостаточно для заметного формирования $[CeCa]Al_{12}O_{19}$, а превышение содержания выше 16,5% приводит к повышению микротвердости, и одновременно повышает температуру спекания до 1600°C для обеспечения плотноспеченного состояния материала.

Увеличение содержания CaO приводит к повышению содержания фазы $[CeCa]Al_{12}O_{19}$, что сопровождается увеличением пористости после спекания и, соответственно, снижением механических характеристик композита. Проведение спекания при температурах ниже 1500°C приводит к получению образцов, имеющих открытую пористость, а превышение температуры 1550°C приводит к рекристаллизации и появлению закрытой пористости, первое и второе вызывает снижение прочности керамических образцов.

Предложенное техническое решение позволяет получать керамический композиционный материал, имеющий плотность 99,3÷99,6% от теоретической, с прочностью при статическом изгибе $\sigma=900-950$ МПа, трещиностойкостью $k_{Ic}=12-12,5$ МПа·м^{1/2}, микротвердостью $H=7,5-8,5$ ГПа и модулем упругости $E=205-230$ ГПа, который сохраняет величины прочностных характеристик после воздействия факторов, имитирующих длительное нахождение в биосреде.

Достигнутые параметры позволяют использовать данную керамику в качестве конструкционного материала, в частности, в ортопедической стоматологии.

Изобретение иллюстрируется 3 примерами, 4 рисунками и 1 таблицей.

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

Пример 1.

Для получения композиционного материала, содержащего (мас. %): ZrO_2 - 77,5; CeO_2 - 16,0; Al_2O_3 - 6,0; CaO - 0,5; необходимо к смеси 740 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 140 мл изобутанола добавить смесь водных растворов солей (концентрация 1 моль/л): 629 мл оксихлорида циркония, 93 мл нитрата церия, 118 мл нитрата алюминия, 9 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. Полученный порошок термообработывают в муфельной печи при температуре 950°C в течение 1 часа, подъем температуры осуществляют со скоростью 10°C/мин. Проводят дезагрегацию в среде этанола в течение 15 минут, после чего порошок высушивают в сушильном шкафу при 120°C. Площадь удельной поверхности, измеренная методом БЭТ, составила 30 м²/г. Порошки компактируют методом полусухого прессования при удельном давлении 200 МПа. Спекание проводят в печах с хромитлантановыми нагревателями в воздушной среде с выдержкой при конечной температуре 1500°C в течение 2 часов, подъем температуры осуществляют со скоростью 5°C/мин.

Относительная плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, составила 99,3% от теоретической. Фазовый состав композита представлен (Ce)-TZP, корундом и гексаалюминатом кальция - церия. В микроструктуре композита

последний определяется в количестве не более 7 об.%, а (Ce)-TZP - не более 87 об.%, остальное корунд, что иллюстрирует рис. 4а.

Пример 2.

Для получения композиционного материала, содержащего (мас. %): ZrO_2 - 75,5; CeO_2 - 15,0; Al_2O_3 - 9,0; CaO - 0,5; необходимо к смеси 780 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 160 мл изобутанола добавить смесь водных растворов солей (концентрация 1 моль/л): 613 мл оксихлорида циркония, 87 мл нитрата церия, 177 мл нитрата алюминия, 9 мл нитрата кальция. Далее проводят операции аналогично описанным в примере 1. Площадь удельной поверхности порошков составила 32 м²/г. Спекание керамики проводят в печах с хромит-лантановыми нагревателями в воздушной среде при конечной температуре 1550°C с выдержкой в течение 2 часов. Плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, достигает не менее 99,6% от теоретической плотности. Фазовый состав композита представлен (Ce)-TZP, корундом и гексаалюминатом кальция - церия. В микроструктуре композита последний определяется в количестве не более 10 об.%, а (Ce)-TZP - не более 84 об.%, остальное корунд, что иллюстрирует рис. 4б.

Пример 3.

Для получения композиционного материала, содержащего (мас. %): ZrO_2 - 68,5; CeO_2 - 14,0; Al_2O_3 - 16,5; CaO - 1,0; необходимо к смеси 880 мл 25%-ного водного раствора аммиака и 180 мл изобутанола добавить смесь водных растворов солей (концентрация 1 моль/л), взятых в следующих объемах: 556 мл оксихлорида циркония, 323 мл нитрата алюминия, 81 мл нитрата церия и 18 мл нитрата кальция. Далее проводят операции аналогично описанным в примере 1. Площадь удельной поверхности, измеренная методом БЭТ, составила 36 м²/г. Спекание керамики проводят в печах с хромит-лантановыми нагревателями в воздушной среде при конечной температуре 1550°C с выдержкой в течение 2 часов. Плотность керамики, определенная методом гидростатического взвешивания, достигает не менее 99,4% от теоретической плотности. Фазовый состав композита представлен (Ce)-TZP, корундом и гексаалюминатом кальция - церия. В микроструктуре композита последний определяется в количестве не более 17 об.%, а (Ce)-TZP - не более 78 об.%, остальное корунд, что иллюстрирует рис. 4в.

В таблице 1 приведены сравнительные данные относительной плотности ($\rho_{отн.}$), микротвердости (Н), трещиностойкости (K_{Ic}) прототипа и заявляемого керамического материала, а также их прочности при статическом изгибе (σ) до и после гидротермальной обработки (ГТО).

На рис. 1 приведены фрагменты дифрактограмм керамических порошков, отвечающих примерам (1, 2, 3) после термической обработки ксерогелей при температуре 950°C, подтверждающие образование одной фазы твердого раствора на основе диоксида циркония тетрагональной структуры и отсутствие аморфизированных фаз.

Обозначение: t - твердый раствор на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами церия

На рис. 2 приведены фрагменты дифрактограммы порошка примера №3, полученных после термической обработки при температуре 1400°C. Данная температура соответствует завершению формирования всех фаз, включая сложный гексаалюминат кальция-церия [An L., Chan H.M., Soni K.K. Control of calcium control of calcium hexaluminate grain morphology in -situ toughened ceramic composites // J. Materials Science. 1996. V. 31.12. P. 3223-3229]. Дифрактограмма показывает отсутствие в фазовом составе моноклинной

формы ZrO_2 .

Обозначения: t - твердый раствор на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами церия

k - корунд

h - гексаалюминат кальция-церия

На рис. 3 приведены электронные снимки поверхности керамического материала, содержащего 10 мас. % Al_2O_3 а) без модифицирующей добавки (CaO) и б) заявляемого, которые иллюстрируют влияние добавки на формирование трехзерновой

микроструктуры.

На рис. 4 приведены электронные снимки поверхности керамических материалов, соответствующие примерам: а) 1, б) 2 и в) 3.

Глобулярные белые зерна соответствуют фазе (Ce)-TZP, ромбоэдрические темные - корунду ($\alpha - Al_2O_3$) и длиннопризматические темные - гексаалюминату кальция - церия $[CeCa]Al_{12}O_{19}$.

Таблица 1

Материал	Т сп.	ρ отн.	H	K_{Ic}	σ	
					до ГТО	после ГТО
	°C	%	ГПа	$MPa \cdot m^{1/2}$	МПа	МПа
Пример 1	1500	99,3	7,5	12,0	900	900
Пример 2	1550	99,6	7,8	12,5	950	950
Пример 3	1550	99,4	8,5	12,5	950	950
Прототип	1600	99,3	11,0	11,0	950	850

(57) Формула изобретения

Керамический композиционный материал на основе тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного катионами церия (Ce)-TZP, и корунда, модифицированный оксидом кальция, отличающийся тем, что шихта содержит оксиды в количестве (мас.%): $68,5 \leq ZrO_2 \leq 77,5$; $14 \leq CeO_2 \leq 16$; $6 \leq Al_2O_3 \leq 16,5$; $0,5 \leq CaO \leq 1,0$, а сформированные кристаллические фазы дополняются $CaCeAl_{12}O_{19}$ гексаалюминатом кальция - церия, при этом соотношение фаз в композите отвечает (об.%): $78 \div 87$ (Ce)-TZP, $7 \div 17$ $[CeCa]Al_{12}O_{19}$, остальное - корунд.

1

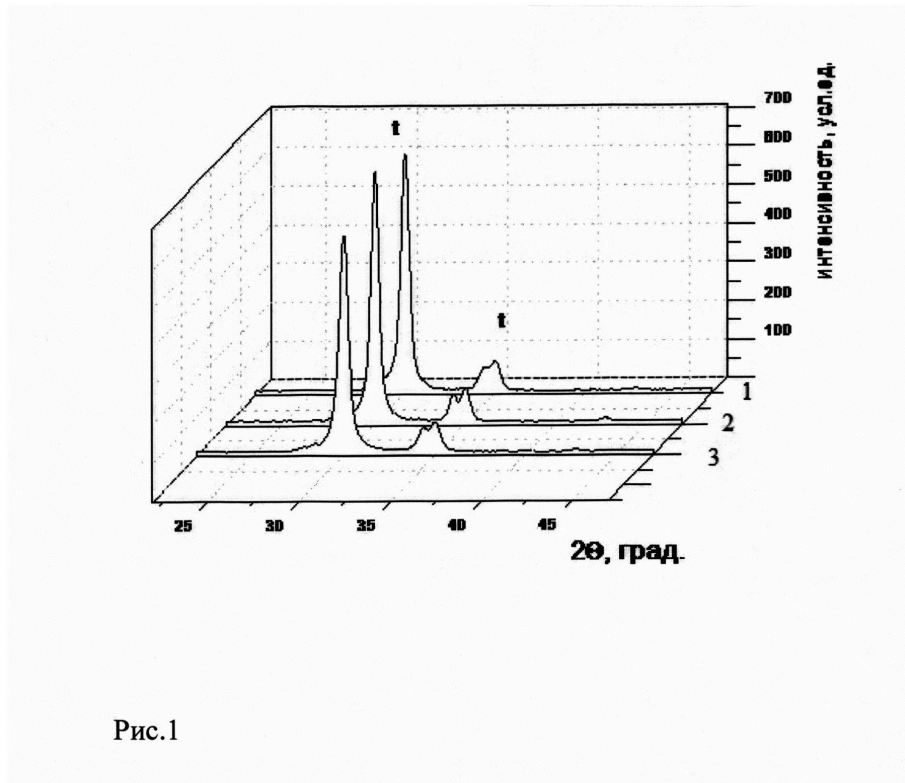


Рис.1

2

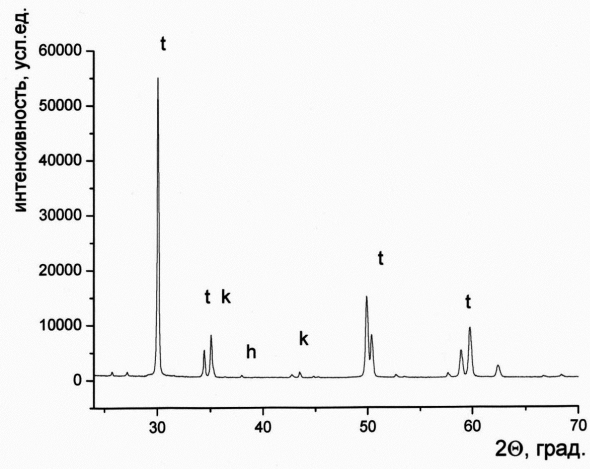


Рис.2

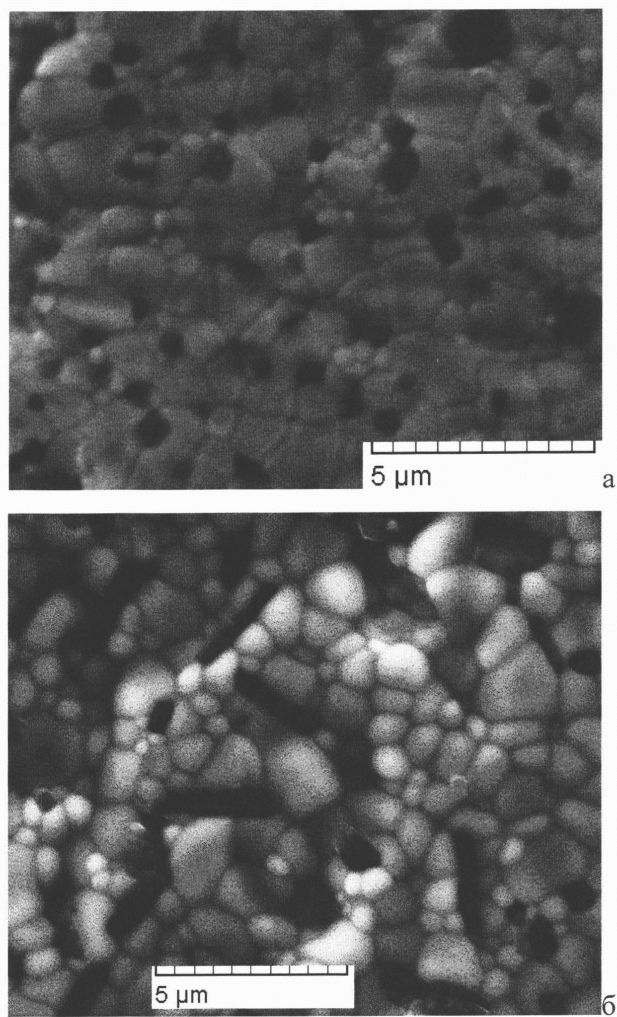


Рис.3

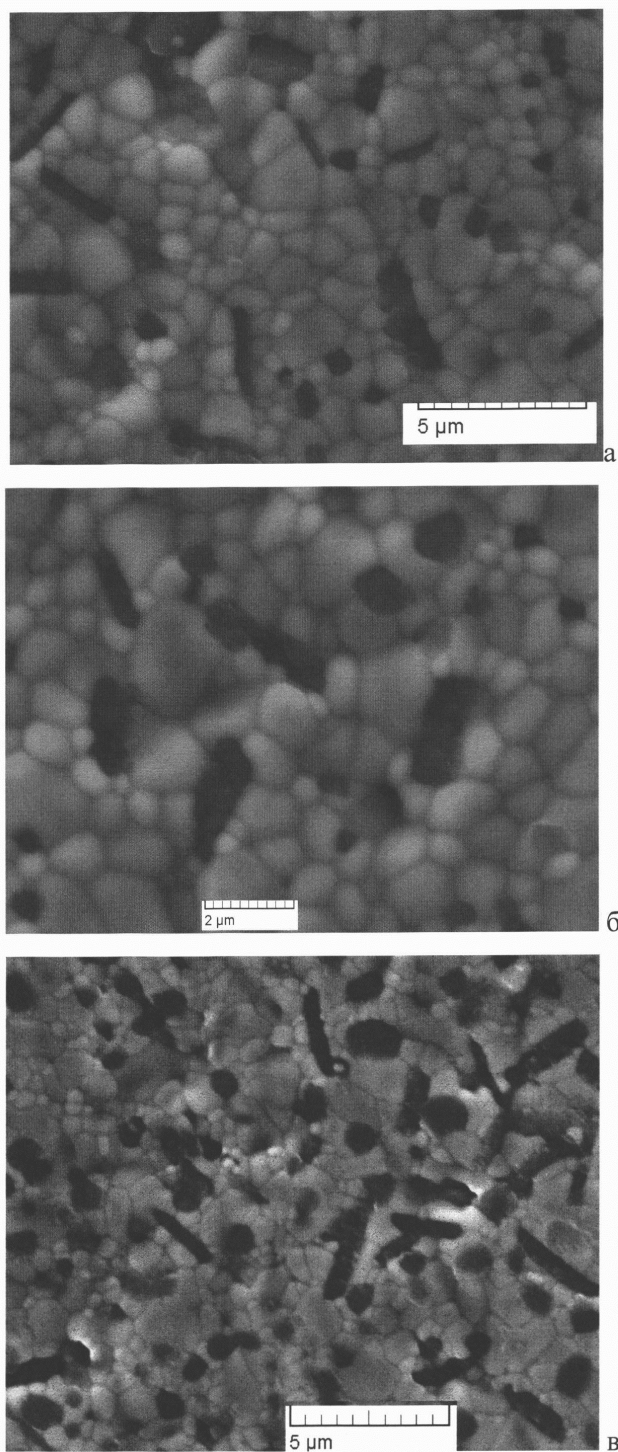


Рис.4