ИВТЭ
Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

Достижения ИВТЭ УрО РАН в области получения порошковых и керамических материалов на основе диоксида циркония

Машковцев М.А.
Зав. лабораторией, к.х.н.

Направления разработки керамических материалов

Для изготовления современных керамических изделий используются высокотехнологичные порошковые материалы TOSOH (Япония), DKKK (Япония), CeramTec (ЕС).



Керамические протезы



Керамические датчики



Оксидные электролиты



Стоматологические диски



Керамические нагреватели

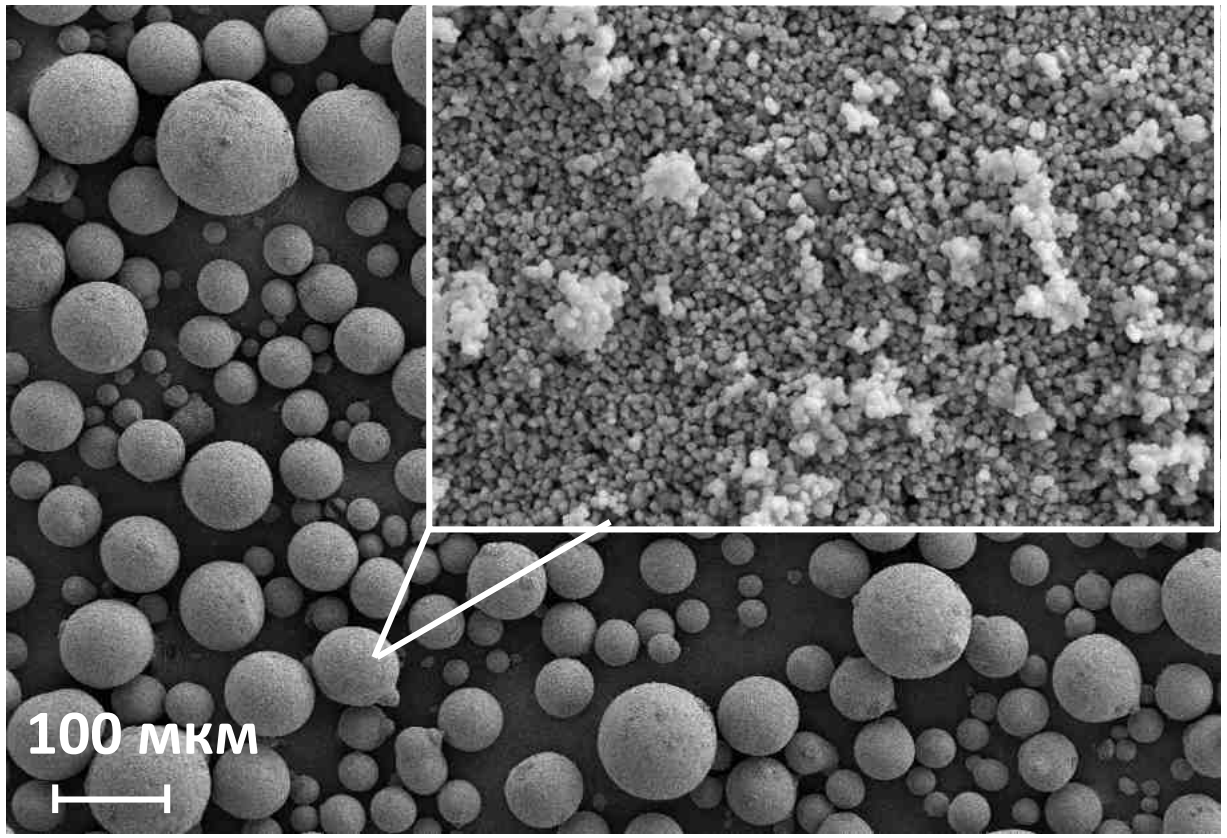
Объекты разработки и продуктовые линейки:

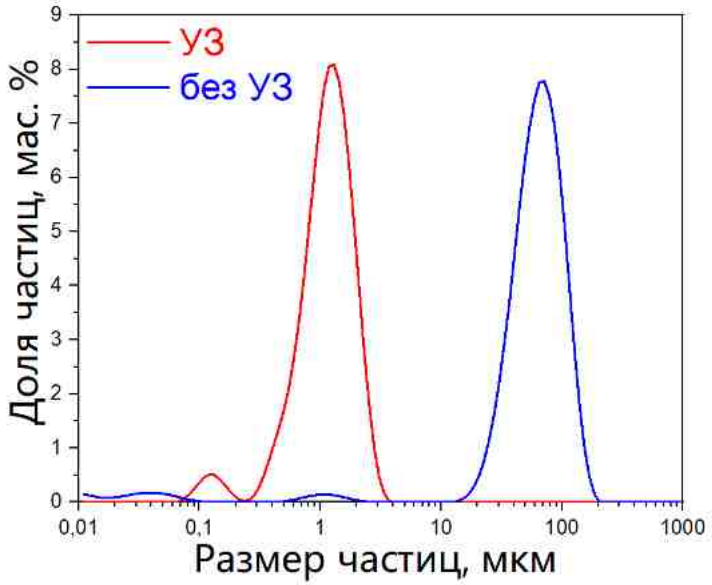
- Технология изготовления ультратонких порошков диоксида циркония
- Составы пресс-порошков и керамики медицинского назначения
- Технологии изготовления конечных керамических изделий

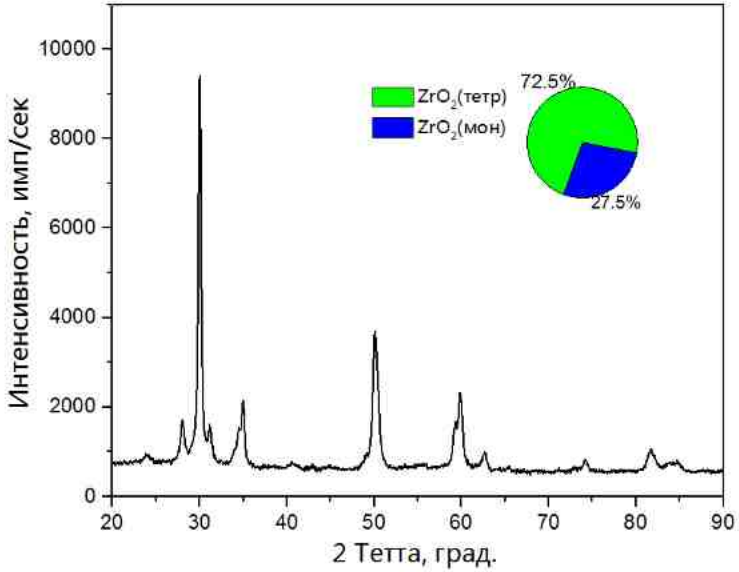
Задачи:

- Создание опытного производства высокотехнологичных порошковых материалов
- Обеспечение полного цикла производства высокотехнологичных керамических изделий

Свойства порошка марки TZ-3Y-E (TOSOH)

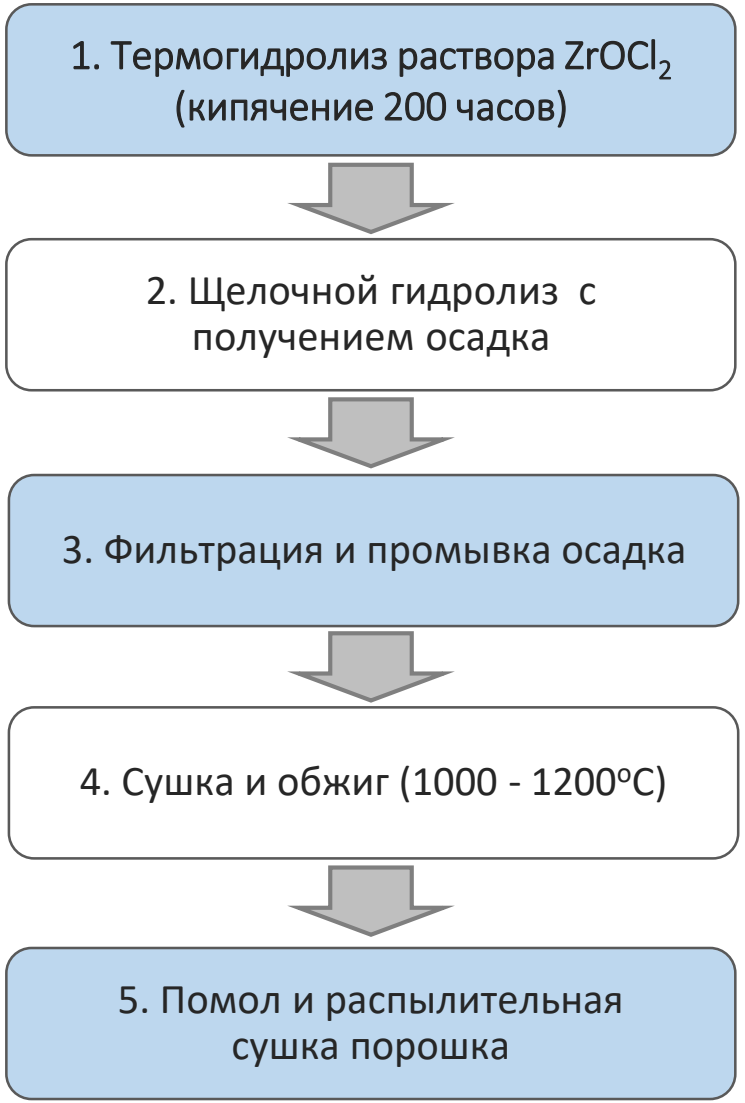






- Размер гранул составляет от 10 до 100 мкм
- Гранулы состоят из первичных частиц 20-50 нм
- В водной среде гранулы легко разрушаются до размера 1 мкм

Технология производства порошков TOSOH



Эволюция технологии за 30 лет

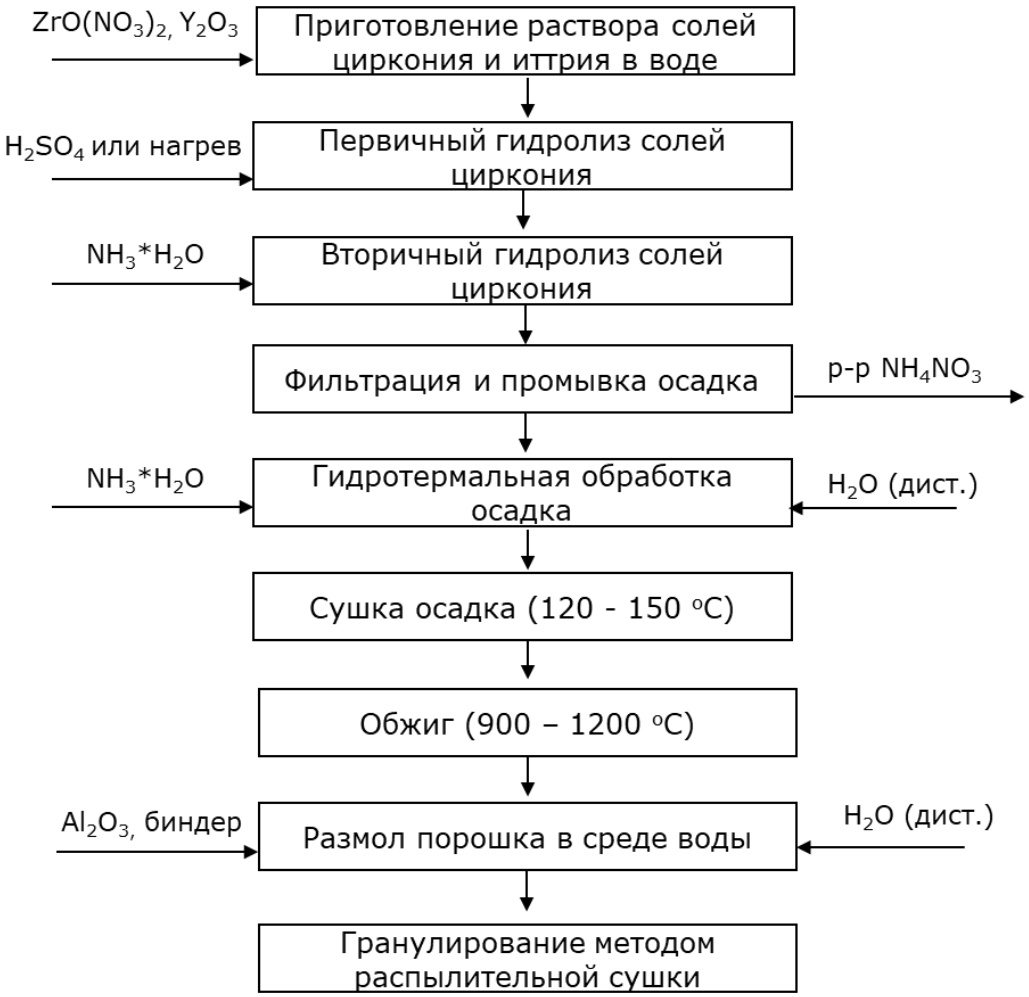
JP06171943 A, 1992-12-04, (1) - термогидролиз, степень гидролиза 50-95%, (2) – осаждение гидроксидом натрия, (3) – промывка горячей водой, (4) – распылительная сушка 50-250°C, обжиг 600-1200°C.

JP5034349 B2, 2006-07-21, синтез порошков, введена стадия (5) размола после обжига с последующей грануляцией путем распылительной сушки. Дополнительное требование – содержание в порошке моноклинной фазы от 10 до 40%.

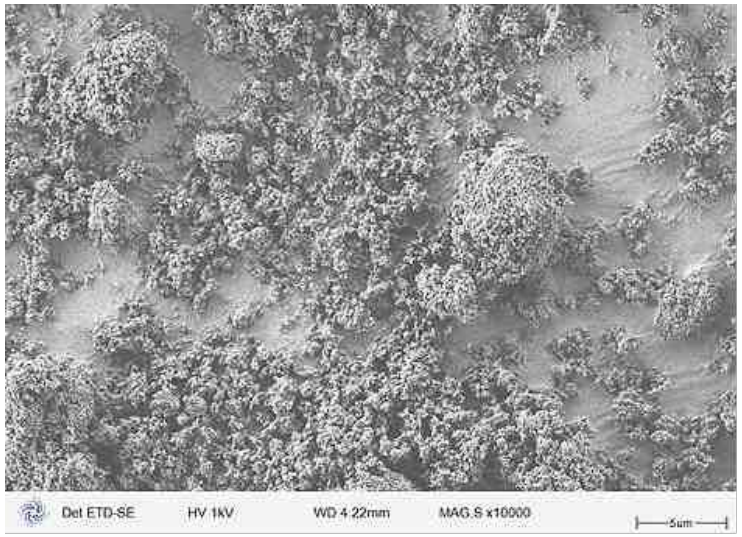
JP5748012 B2, 2014-03-06, свойства порошка для керамики: 2 - 4% оксида иттрия, удельная поверхность от 10 до 16 $м^2/г$, размер частиц от 0,4 - 0,7 мкм, плотность керамики 99,8%; высокая прозрачность.

JP2023016927 A, 2022-12-06 Изготовление окрашенной керамики из диоксида циркония.

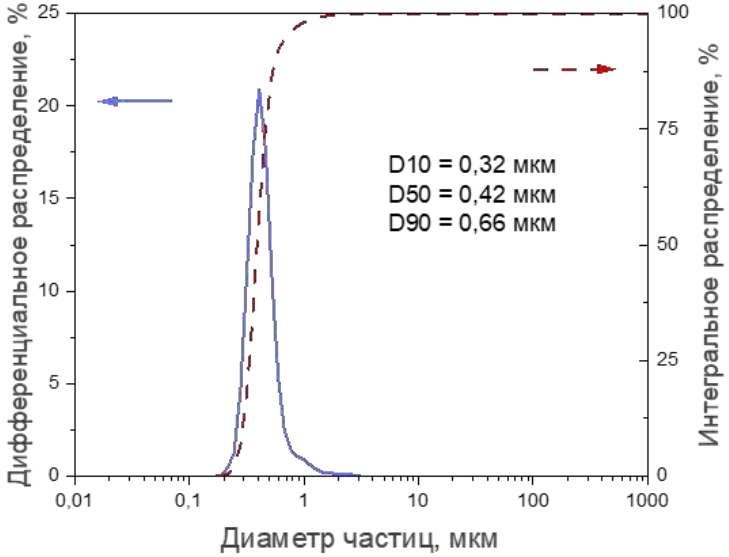
Разработанная технология изготовления порошков ЧСДЦ



Методика синтеза порошков частично стабилизированного диоксида циркония



СЭМ изображения частиц порошка до помола

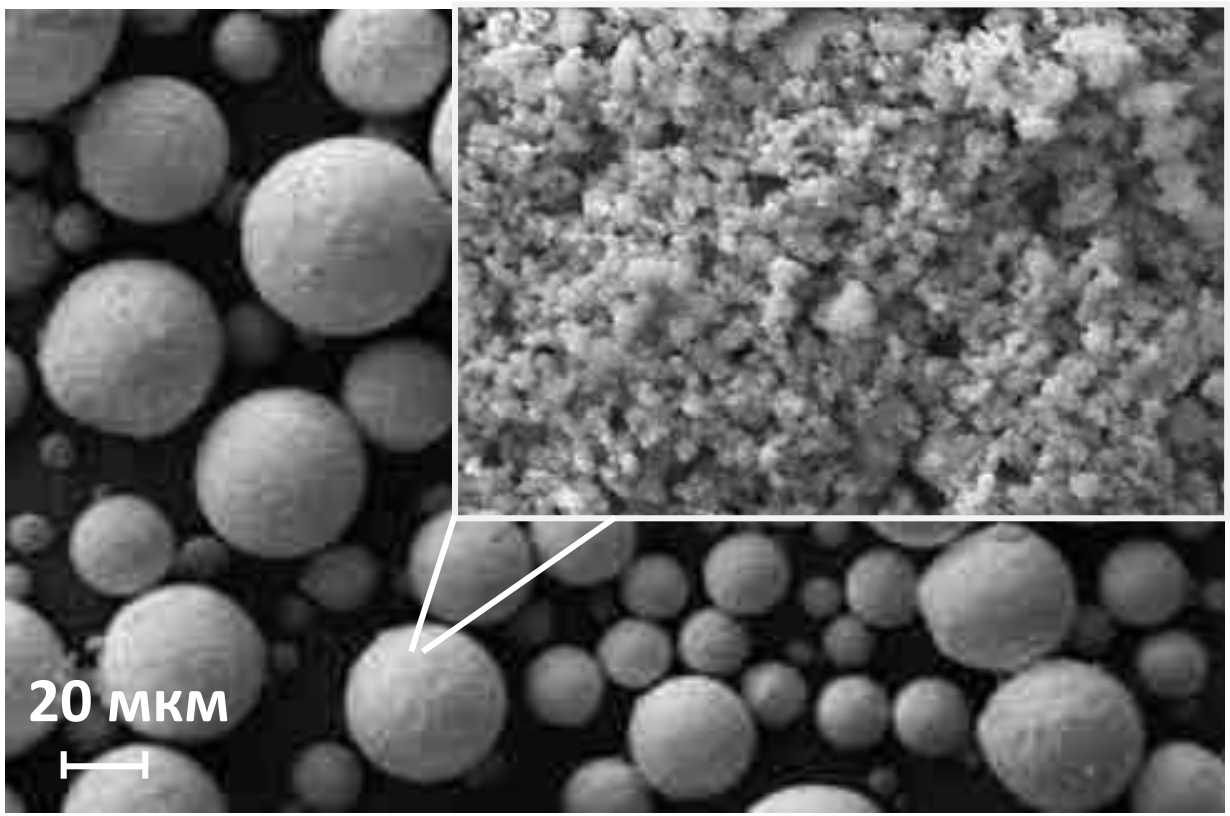


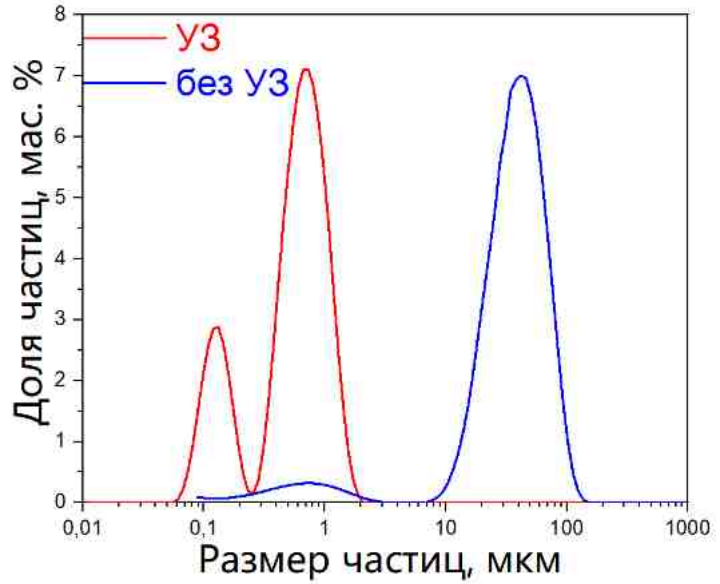
Распределение частиц по размерам после помола

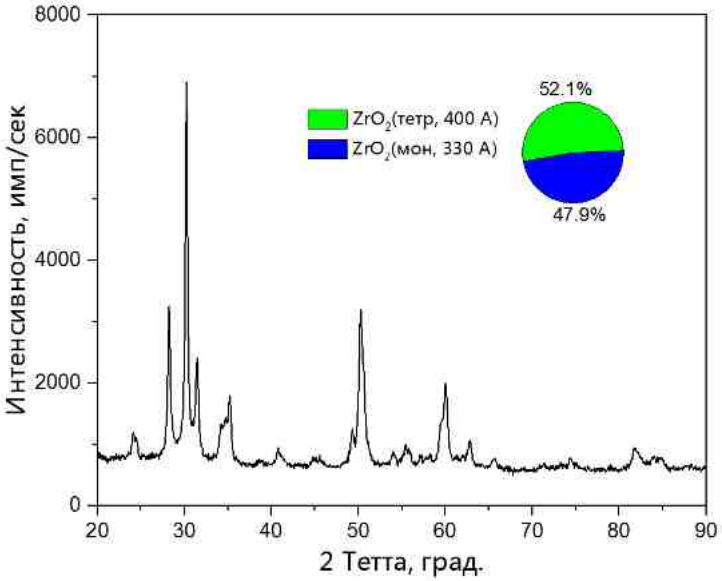
Важнейшие параметры технологии:

- Двухстадийный гидролиз;
- Необходимость тщательной отмывки от сульфат-ионов;
- Согласование длительности помола и температуры обжига порошков

Свойства опытного образца порошка-аналога TZ-3Y-E







- Размер гранул составляет от 10 до 100 мкм
- Гранулы имеют сферическую форму и легко разрушаются под действием ультразвука
- Порошок содержит две фазы: 52,1 % тетрагональной и 47,9 % моноклинной

Сравнение свойств керамики, изготовленной из порошка TZ-3Y-E (Япония) и опытного образца

Образец	Плотность до спекания, г/см³		Плотность после спекания, г/см³		Относительная плотность, %		Прочность на трехточечный изгиб, МПа	
	TZ-3Y-E	Опытный порошок	TZ-3Y-E	Опытный порошок	TZ-3Y-E	Опытный порошок	TZ-3Y-E	Опытный порошок
1	2,22	2,54	5,97	5,94	98,1	97,6	993	1005
2	2,26	2,54	5,93	5,95	97,4	97,7	933	1122
3	2,32	2,53	5,96	5,93	97,9	97,4	1025	1113
4	2,34	2,51	5,97	5,94	98,1	97,6	1073	1145
5	2,20	2,55	5,94	5,93	97,6	97,4	930	979
6	2,19	2,53	5,89	5,96	96,8	97,9	1119	1163
7		2,54		5,96		97,9		
8		2,22		5,96		97,9		
9		2,55		5,95		97,7		
Среднее значение	**2,26±0,05**	**2,50±0,07**	**5,94±0,03**	**5,95±0,01**	**97,7±0,4**	**97,7±0,1**	**1010±45**	**1090±40**

Статистическая обработка показала, что керамика, изготовленная из **опытного** образца, **не уступает по плотности и механическим характеристикам** керамике, изготовленной из порошка **TZ-3Y-E.**

Укрупненная лабораторная установка



Узел растворения, гидролиза и фильтрации суспензии

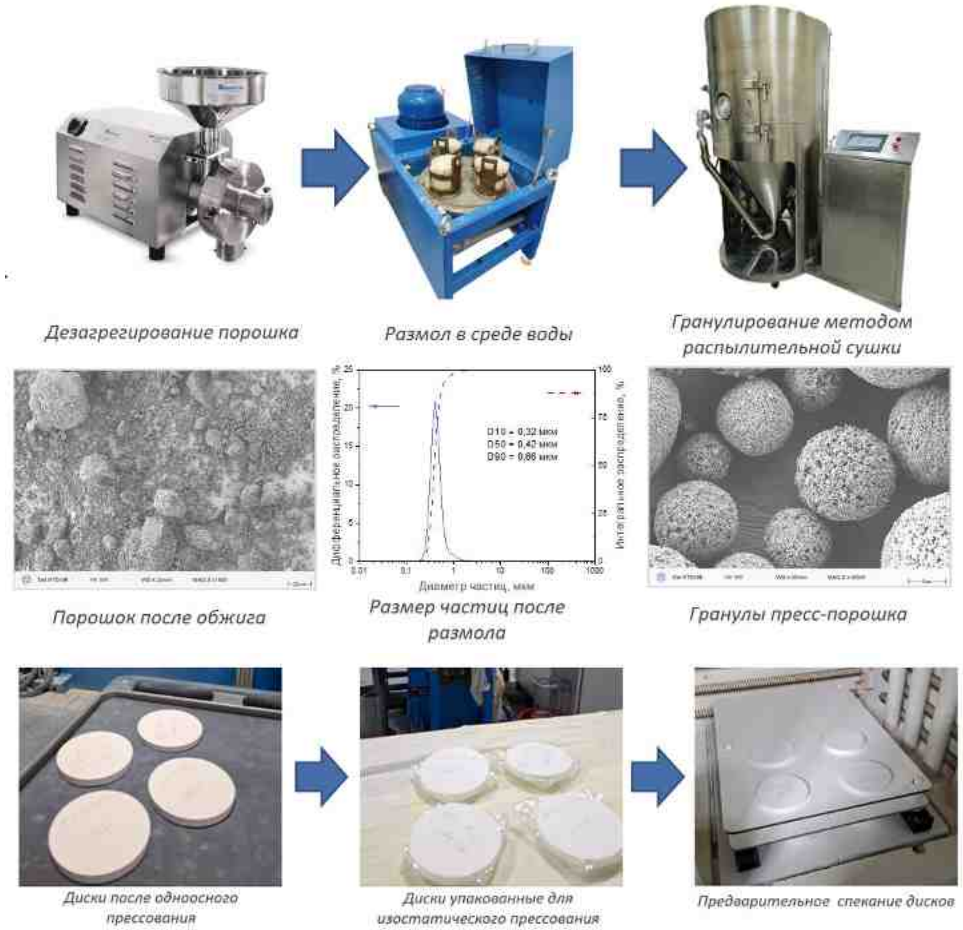


Узел размола и гранулирования порошков ЧСДЦ

- Испытание установки проводили в трех режимах: индивидуальное опробование, испытание на модельных средах и испытание на рабочих средах.
- Испытания на рабочих средах проводилось в присутствии представителей АО ЧМЗ. Подтверждена производительность УЛУ не менее **1,01 кг/час** (лимитирующая стадия – промывка осадка, репульпация и гидротермальная обработка)
- Определен постадийный выход продукта. Общий выход продукта составляет **81,1%**. Наибольшие потери – **14 мас.%** - наблюдаются на стадии размола в среде воды и гранулирования порошка.

Технологии изготовления керамических изделий

Изготовление порошковых материалов и высокоплотной керамики из диоксида циркония медицинского назначения



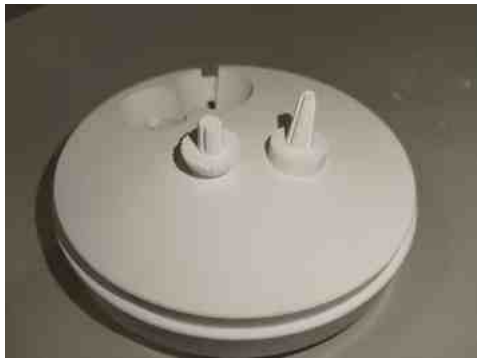
Процесс изготовления порошков и CAD/CAM дисков

Задачи:

- Разработка технологии изготовления керамических изделий сложной формы из собственных материалов методом CAD/CAM
- Обеспечение полного цикла производства высокотехнологичных керамических изделий
- Освоение технологии термопластичного литья керамических изделий



Процесс фрезеровки



Заготовки до спекания



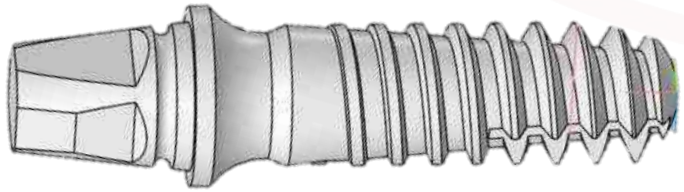
Модели протезов



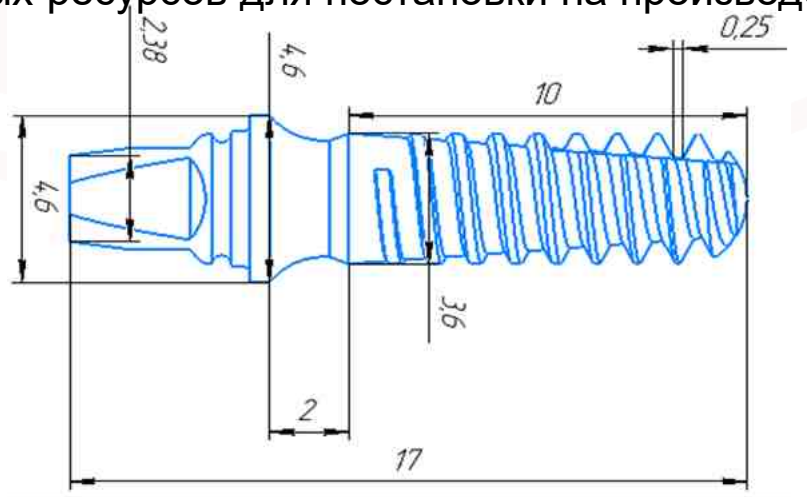
Образцы протезов

Технологии изготовления керамических изделий

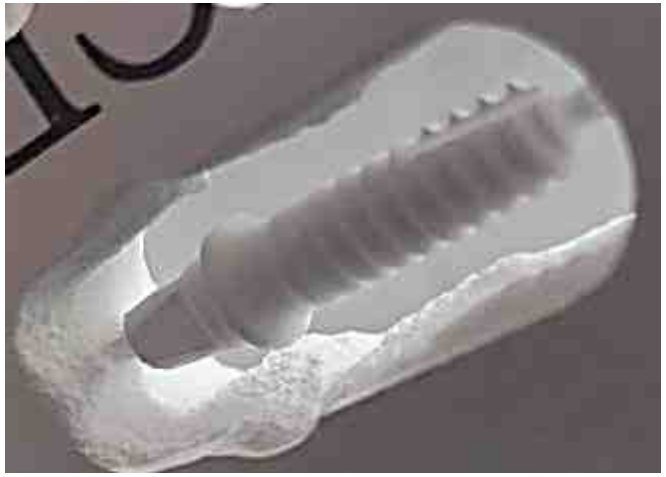
- Выявлено три ключевых технологии изготовления керамических имплантатов: термопластичное литье (CIM), CAD/CAM фрезерование и аддитивные технологии
- При малых объемах производства (до 100 тыс. шт/год) и большом разнообразии видов имплантатов технология CAD/CAM фрезерования является более предпочтительной
- При среднем объеме производства (до 1 млн. шт/год) и относительно большом разнообразии видов имплантатов предлагается комбинирование технологи термопластичного литья и технологии CAD/CAM фрезерования.
- Технология термопластичного литья по сравнению с CAD/CAM технологией отличается более высокой производительностью, большим коэффициентом использования материалов, однако требует существенно больших затрат времени и финансовых ресурсов для постановки на производство



Трехмерная модель имплантата White SKY tissue line 3510



Чертеж имплантата



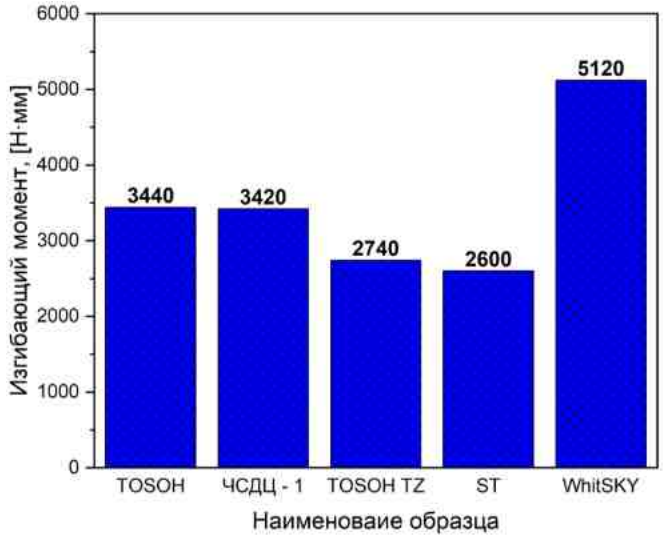
Изготовление имплантата по модели

Испытание керамических стоматологических имплантатов

- изготовлены имплантаты двух разных моделей при помощи CAD/CAM фрезерования
- изготовлена оснастка для испытания предельного изгибающего момента имплантатов
- исследована плотность и испытан предельный изгибающий момент имплантатов
- показано, что все образцы имплантатов стоматологических, изготовленные по CAD/CAM технологии по модели 1 даже без дополнительной механической обработки имеют значение предельного изгибающего момента выше требований ТУ 32.50.22-001-25161715-2022 (**3000 Н*мм**)

Плотность образцов имплантатов

Образец	Плотность, г/см^3	Относительная плотность, %
WHITSKY	6,04	99,1
TOSOH-1	6,08	99,6
ЧСДЦ-1	5,94	97,4
TOSOH-2	5,99	98,2
ST-2	6,04	99,1



Предельный изгибающий момент

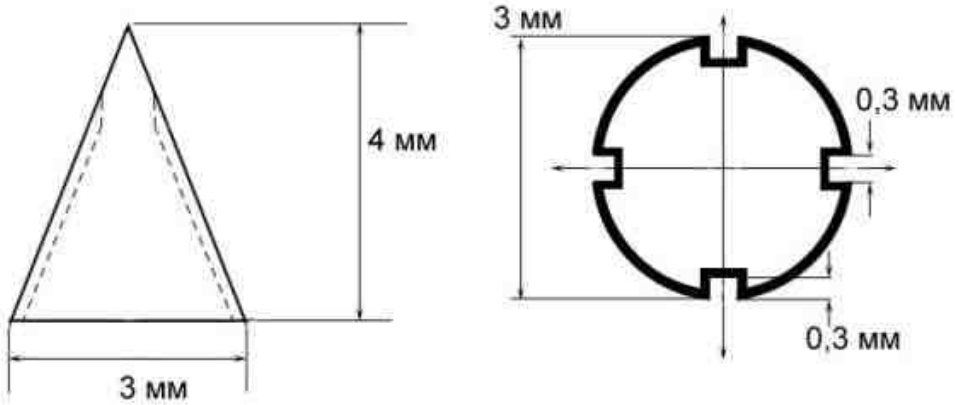


Оснастка для испытаний

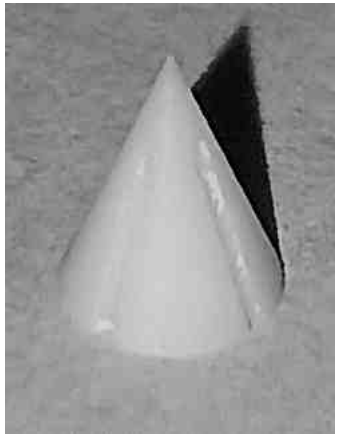
Испытание керамических имплантатов на биосовместимость

ЦЕНТР ИЛИЗАРОВА

Проводятся совместные исследования с НМИЦ ТО им. Г. А. Илизарова по изготовлению биосовместимых керамических протезов и имплантатов, в том числе для нужд реабилитации участников СВО



Модель имплантата



Имплантат для испытания



Рентгенограмма лабораторного животного с внутрикостными имплантатами из керамики на основе диоксида циркония

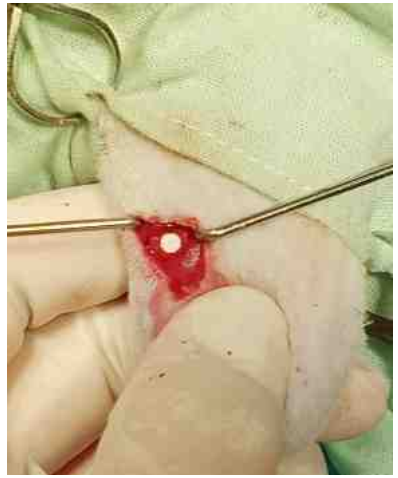
Материал для испытания: ЧСДЦ ZrO_2 – 5 мас. % Y_2O_3 – 0,25 мас. % Al_2O_3

Сроки эксперимента: 90 суток после операции

Выполняли имплантацию изделий в дистальный метафиз бедренной кости.

Испытание керамических имплантатов на биосовместимость





Установка керамических имплантатов





Рентгенография



Объект испытаний на биосовместимость

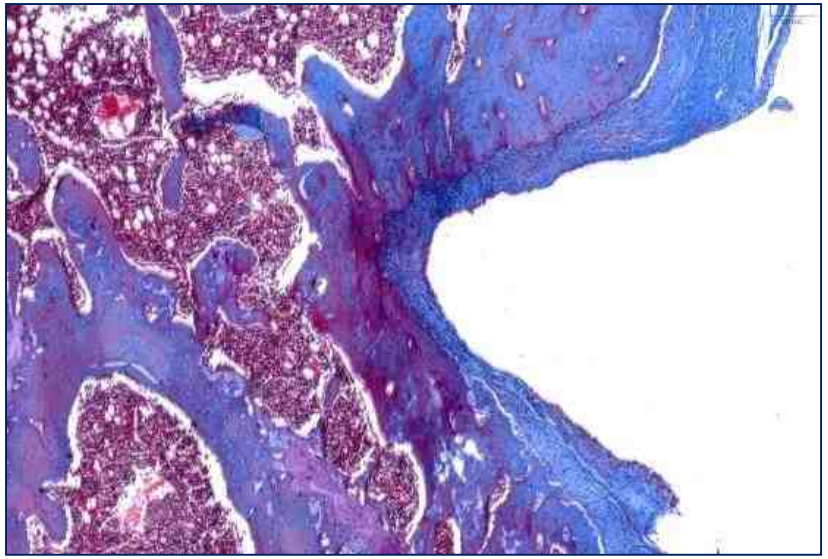
Материал для испытания: ЧСДЦ ZrO_2 – 5 мас. % Y_2O_3 – 0,25 мас. % Al_2O_3

Сроки эксперимента: 90 суток после операции

Выполняли имплантацию изделий в дистальный метафиз бедренной кости.

Результаты испытания:

- Отсутствие признаков воспаления, раздражения, отторжения имплантата.
- Имплантат расположен в плотном контакте с материнской костью.
- Разрушения имплантата не наблюдается.



Гистотопограмма распила

Изготовление крупных изделий на АО «НЭВЗ-КЕРАМИКС»



Втулки из диоксида циркония



Втулки из диоксида циркония

ИВТЭ

Институт высокотемпературной электрохимии
Уральского отделения Российской академии наук

Машковцев Максим Алексеевич

Зав. лабораторией, к.х.н.

+7 912 036 12 35

m.mashkovtsev@ihte.ru

www.ihte.ru