

(19)



URZĄD
PATENTOWY
RZECZYPOSPOLITEJ
POLSKIEJ

(10)

PL 247130 B1

(12)

Opis patentowy

- (21) Numer zgłoszenia: **444024**
(22) Data zgłoszenia: **2023.03.07**
(43) Data publikacji o zgłoszeniu: **2024.09.09 BUP 37/2024**
(45) Data publikacji o udzieleniu patentu: **2025.05.19 WUP 20/2025**

- (51) MKP:
B22F 3/12 (2006.01)
B22F 3/20 (2006.01)
C22C 47/14 (2006.01)
B22D 21/04 (2006.01)
C22C 23/00 (2006.01)

- (73) Uprawniony z patentu:
POLITECHNIKA ŚLĄSKA, Gliwice, PL
AKADEMIA GÓRNICZO-HUTNICZA
IM. STANISŁAWA STASZICA W KRAKOWIE,
Kraków, PL
- (72) Twórca(-y) wynalazku:
ANITA OLSZÓWKA-MYALSKA, Wiśła, PL
PAWEŁ OSTACHOWSKI, Wola Kalinowska, PL
PATRYK WRZEŚNIEWSKI,
Dąbrowa Górnicza, PL
HANNA MYALSKA-GŁOWACKA, Katowice, PL
DARIUSZ KUC, Siemianowice Śląskie, PL
- (74) Pełnomocnik:
rzecz. pat. Katarzyna Borkowy, Gliwice, PL

- (54) Tytuł:
Sposób wytwarzania wyrobów kompozytowych z osnową z magnezu i jego stopów o stałej geometrii przekroju poprzecznego

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania wyrobów kompozytowych z osnową z magnezu i jego stopów o stałej geometrii przekroju poprzecznego, mający zastosowanie w lekkich wyrobach metalowych o podwyższonych właściwościach mechanicznych i odporności na zużycie w warunkach tarcia suchego, lub jako biomateriał ulegający kontrolowanej degradacji i resorpcji w kontakcie z tkanką biologiczną.

Z polskiego opisu patentowego PL236432 znany jest sposób wytwarzania kompozytów magnezowych z pianami węglowymi, jako nowy materiał na bazie magnezu o lepszym zespole parametrów użytkowych niż konwencjonalne konstrukcyjne stopy magnezu, w tym używane jako biomateriały. Poprawa parametrów użytkowych konwencjonalnych wyrobów z magnezu lub jego stopów poprzez zwiększenie ich sztywności, zmniejszenie zużycia ściernego i ustabilizowanie współczynnika tarcia suchego pozwala na uzyskanie biomateriału na implanty selektywnie resorbowalne. Wytwarza się kompozyt piana węglowa-magnez, w którym obecność szkieletu z węgla szklanego o geometrii zdefiniowanej przed konsolidacją z metalem zwiększa sztywność i poprawia właściwości tribologiczne dzięki powstawaniu lubrykantu węglowego w warunkach tarcia suchego. W przypadku kontaktu z płynami ustrojowymi najpierw ulega korozji magnez, i proces ten dzięki jego otoczeniu przez ścianki komórek węgla szklanego jest spowolniony w porównaniu z litym stopem, a powstające po magnezie ubytki w kompozycie stanowią miejsce dla odbudowujących się komórek organizmu. Szkielet węglowy będąc materiałem biozgodnym ulegnie przerostowi tkanką, a po dłuższym czasie zostanie wchłonięty przez organizm.

Z innego polskiego opisu patentowego PL226651 znany jest sposób wytwarzania kompozytu z osnową ze stopów magnezu i zdyspergowanymi komponentami węglowymi, polegający na tym, że do ciekłego stopu magnezu zawierającego do 5% mas. Al i do 2% mas. metali ziem rzadkich lub zawierającego do 1% mas. Zr i do 2% mas. metali ziem rzadkich o temperaturze nie większej niż o 200°C od temperatury likwidus, mieszanego z prędkością nie mniejszą niż 300 obr/min, korzystnie mieszałem dwusegmentowym, w którym każdy segment składa się z co najmniej dwóch łopatek nachylonych pod kątem 20° – 90°, wprowadza się materiały węglowe stanowiące zbrojenie w postaci cząstek węgla szklanego, to jest amorficznego i/lub granul 3D o średnicy nie większej niż 10 mm wykonanych z ciętych włókien węglowych amorficznych lub grafitowych, przy czym przed ich wprowadzeniem do ciekłego metalu wygrzewa się je korzystnie w temperaturze 300°C nie krócej niż 3 h, przy czym ich udział masowy w suspensji wynosi 5%–35%, następnie kontynuuje się mieszanie po wprowadzeniu całości zbrojenia w czasie od 3 minut do 30 minut do czasu uzyskania homogenicznej zawiesiny i odlewa.

W polskim opisie patentowym PL222748 przedstawiono sposób wytwarzania wyrobów z kompozytów metalowo-ceramicznych, w tym magnezowo-węglowych, który dotyczy odlewania grawitacyjnego lub ciśnieniowego suspensji zawierających mikrostrukturalne cząstki lub włókna krótkie, np. węglowe krótkie, infiltracji ciśnieniowej ciekłym magnezem zbrojenia węglowego w postaci otwartokomórkowych pian węglowych określonych w opisie PL232734, a także technologii konsolidacji proszku magnezu z otwartokomórkowymi pianami węglowymi przedstawionymi w opisie patentowym PL236432. Ograniczeniem powyższych technologii jest geometria wyrobu docelowego uwarunkowana kształtem i wielkością formy odlewniczej, a w przypadku pian dodatkowo wymiarami kształtek z nich wykonanych.

Ponadto znane są sposoby wyciskania z cyklicznym obrotem matrycy takie jak metoda KOBO, odlewnych kompozytów magnezowych z mikrostrukturalnym zbrojeniem w postaci cząstek węgla szklanego, co zostało przedstawione w polskim opisie patentowym PL233434, i włókien węglowych krótkich w opisie PL 233433, których efektem jest wytworzenie prętów z submikroziarnistą metalową osnową, zawierających rozproszone mikrostrukturalne zbrojenie węglowe zwiększające sztywność i poprawiające właściwości tribologiczne.

Zagadnieniem technicznym wymagającym rozwiązania jest opracowanie nowego, innowacyjnego sposobu wytwarzania wyrobów kompozytowych z osnową z magnezu i jego stopów o stałej geometrii przekroju poprzecznego.

Aplikacja komponentów nanostrukturalnych, które charakteryzują ultrawysokie właściwości w porównaniu z konwencjonalnymi materiałami węglowymi, w wyrobach z kompozytów metalowych stanowi duży problem technologiczny. Wynika on z aglomeracji nanokomponentów spowodowanej oddziaływa-

niem sił van der Waalsa, która zachodzi bezpośrednio po ich wytworzeniu, jak i w trakcie różnych zabiegów technologicznych mających na celu połączenie nanokomponentów z innymi składnikami jak polimery, ceramika i metale, co znacząco ogranicza racjonalne wykorzystanie ich unikatowych właściwości. Oznacza to konieczność zastosowania odpowiednio dobranych procedur technologicznych, które uwzględniają deaglomerację nanokomponentów otrzymanych od producenta, ich konsolidację z materiałem podstawowym i wytworzenie wyrobu końcowego o zadanej geometrii.

Cel ten osiągnięto poddając przeróbce plastycznej, należącej do grupy technologii dużych odkształceń (SPD – Severe Plastic Deformation) – wyciskaniu z obrotową matrycą (metoda KOBO), spiekany półprodukt kompozytowy. Otrzymany wyrób, dzięki wytworzeniu uporządkowanej mieszaniny mikroziarnistego proszku metalu i nanokomponentu, jej dwuetapowej konsolidacji tj. prasowaniu mieszaniny magnez/nanokomponent węglowy na gorąco i odkształceniu plastycznemu, zapewnia równomierne bądź strefowe rozmieszczenie nanostrukturalnego zbrojenia na przekroju wyrobu finalnego – pręta, oraz rozdrobnienie struktury magnezu, zintensyfikowane podczas zdrowienia dynamicznego dzięki obecności nanokomponentu.

Sposób wytwarzania wyrobów kompozytowych z osnową z magnezu i jego stopów o stałej geometrii przekroju poprzecznego polega na tym, że proszek metalu o granulacji 20 μm do 300 μm i nanokomponent węglowy o udziale nie większym niż 8% objętościowych, miesza się ultradźwiękowo z częstotliwością od 35 kHz do 45 kHz w czasie 80 minut do 300 minut, w temperaturze od 15°C do 45°C w cieczy technologicznej, po czym ciecz technologiczną odparowuje, a mieszaninę komponentów konsoliduje na gorąco w temperaturze od 120°C do 650°C pod ciśnieniem 1,5 MPa do 30 MPa, w czasie 10 min do 20 min, następnie tak otrzymany spiek kompozytowy poddaje się wyciskaniu metodą KOBO przy zachowaniu parametrów: stopień odkształcenia od 8 do 300, amplituda kąta skręcania rewersyjnej matrycy nie mniejsza niż -12° do -2° i nie większa niż +2° do +12°.

Korzystnie, w sposobie wytwarzania wyrobów o stałej geometrii według wynalazku jako proszki metalu stosuje się magnez lub stopy magnezu.

Korzystnie, w sposobie wytwarzania wyrobów o stałej geometrii według wynalazku jako nanokomponenty węglowe stosuje się nanocząstki grafitu, fullereny, nanorurki węglowe, lub płatki grafenu.

Korzystnie, w sposobie wytwarzania wyrobów o stałej geometrii według wynalazku jako ciecz technologiczną stosuje się alkohol etylowy, alkohol polipropylowy lub alkohol metylowy.

Korzystnie, w sposobie wytwarzania wyrobów o stałej geometrii według wynalazku spiek kompozytowy podgrzewa się wstępnie do temperatury nie wyższej niż 200°C.

Przedmiot wynalazku wyjaśniono na poniższych przykładach wykonania.

Przykład 1

Z komercyjnie dostępnych komponentów proszkowych przygotowuje się oddzielnie trzy naważki wielościennych nanorurek węglowych – MWCNT (SWeNT® SMW 200) po 0,09 g i trzy naważki po 23 g proszku magnezu o średniej granulacji 80 μm . Pojemnik szklany o pojemności 400 ml zawierający 50 ml alkoholu etylowego o czystości 99,9% będącego cieczą technologiczną, poddaje się oddziaływaniu ultradźwięków o częstotliwości 35 kHz, następnie do alkoholu wprowadza się w odstępach co 20 minut trzy porcje po 0,18 g wielościennych nanorurek węglowych w celu ich zdeglomerowania, przy czym mieszanie ultradźwiękowe wspomagane jest mieszaniem mechanicznym przy użyciu patyczka szklanego. Do tak powstałej zawiesiny wprowadza się 30 ml alkoholu etylowego i kontynuuje mieszanie ultradźwiękowe przez 20 minut, następnie dodatkowo mechanicznie mieszając wprowadza się mikroziarnisty proszek magnezu w trzech porcjach po 23 g, w odstępach czasu co 10 minut, całość dalej miesza się ultradźwiękowo w czasie 25 minut. Po zakończeniu mieszania ciecz technologiczna – alkohol jest transparentna i składniki stałe sedymentują na dnie naczynia. Alkohol odlewa się i pozostałość odparowuje w suszarce o temp. 100°C przez 3 h. Z wysuszonej mieszaniny proszków mikroziarnistego i nanoziarnistego wytwarza się spiekankę kształtkę w postaci wałka o średnicy $\varnothing = 40$ mm i wysokości $h = 32$ mm. Proces prowadzi się w próżni i polega on na wygrzaniu w temp. 150°C przez 1 h, następnie na nagrzaniu do 350°C i wygrzaniu w tej temperaturze pod obciążeniem 1,5 MPa przez 15 min, po czym zwiększa się temperaturę do 620°C i wygrzewa pod obciążeniem 15 MPa przez 15 min, a następnie chłodzi. Otrzymany spiekany wałek, charakteryzujący się komórkowym rozmieszczeniem nanokomponentu w osnowie magnezowej, stanowi wsad do wyciskania z rewersyjnie skręcaną matrycą (metoda KOBO). Wsad bezpośrednio przed wyciskaniem podgrzewa się do temperatury 150°C i wygrzewa przez 10 minut, a następnie wyciska z kątem skręcania $\pm 10^\circ$ i częstotliwością 8 Hz, w wyniku którego otrzymuje się pręt o średnicy $\varnothing = 8$ mm (stopień odkształcenia 25) i długości 76 cm. Strukturę

pręta kompozytowego charakteryzuje submikroziarnista osnowa magnezowa z rozproszonymi na całym przekroju nanorurkami węglowymi, co zapewnia zwiększoną twardość i sztywność.

Przykład 2

Z komercyjnie dostępnych komponentów proszkowych przygotowuje się oddzielnie trzy naważki wielościennych nanorurek węglowych – MWCNT (Graphene Supermarket) po 0,18 g i trzy naważki po 23 g proszku magnezu o średniej granulacji 60 μm . Pojemnik szklany o pojemności 400 ml zawierający 30 ml alkoholu polipropylowego o czystości 99% będącego cieczą technologiczną, poddaje się oddziaływaniu ultradźwięków o częstotliwości 45 kHz i do alkoholu wprowadza się sukcesywnie trzy porcje po 0,18 g wielościennych nanorurek węglowych w celu ich zdeglomerowania, w odstępach co 15 minut, przy czym mieszanie ultradźwiękowe jest wspomagane mieszaniem mechanicznym przy użyciu patyczka szklanego. Do tak powstałej zawiesiny wprowadza się 30 ml alkoholu i kontynuuje mieszanie ultradźwiękowe przez 15 minut, następnie wprowadza się dodatkowo mechanicznie mieszając mikroziarnisty proszek magnezu w trzech porcjach po 23 g, w odstępach czasu co 12 minut, całość dalej miesza się ultradźwiękowo i mechanicznie w czasie 20 minut. Po zakończeniu mieszania ciecz technologiczna – alkohol jest transparentna i składniki stałe sedymentują na dnie naczynia. Alkohol odlewa się i pozostałość odparowuje w suszarce o temperaturze 80°C przez 3 h. Z wysuszonej mieszaniny proszków mikroziarnistego i nanoziarnistego wytwarza się spiekankę kształtkę w postaci wałka o średnicy $\varnothing = 40$ mm i wysokości $h = 32$ mm. Proces prowadzi się w próżni i polega on na wygrzaniu w temp. 120°C przez 2 h, nagrzaniu do 380°C i wygrzaniu w tej temperaturze pod obciążeniem 2 MPa, przez 15 min, po czym zwiększa się temperaturę do 640°C i wygrzewa pod obciążeniem 12 MPa przez 10 min, a następnie chłodzi. Otrzymany spiekany wałek, charakteryzujący się komórkowym rozmieszczeniem nanokomponentu w osnowie magnezowej, stanowi wsad do wyciskania metodą KOBO. Wsad bez wstępnego podgrzewania wyciska się z kątem skręcania $\pm 8^\circ$ i częstotliwością 8 Hz, w wyniku którego otrzymuje się pręt o średnicy $\varnothing = 8$ mm (stopień odkształcenia 25) i długości 76 cm. Strukturę pręta kompozytowego charakteryzuje submikroziarnista osnowa magnezowa z nanorurkami węglowymi, tworzącymi współosiowo wzdłuż pręta cylindryczne strefy o zróżnicowanej koncentracji, co zapewnia zwiększoną twardość i sztywność, i ma wpływ na przepływ prądu elektrycznego.

Zaletą rozwiązania według wynalazku jest możliwości wzbogacenia metalowych wyrobów, w tym magnezowych o strukturze submikroziarnistej uzyskanej dzięki technologii SPD, o nowy składnik poprawiający właściwości mechaniczne i fizyczne. Wynika to zarówno z samych właściwości nanokomponentu, jak i jego wpływu na procesy zachodzące w metalu podczas przeróbki plastycznej, głównie zdrawienia dynamicznego. Otrzymany na skalę przemysłową wyrób posiada podwyższone parametry mechaniczne i tribologiczne, i może być przeznaczony na selektywnie biodegradowalne wszczepy chirurgiczne lub lekkie elementy konstrukcyjne o długości wielokrotnie większej od wymiarów przekroju (pręty, druty itp.), co nie jest możliwe z zastosowaniem innych rozwiązań technologicznych, np. odlewania, spiekania czy topienia strefowego. Otrzymane wyroby kompozytowe według wynalazku zawierają nanokomponenty węglowe, charakteryzujące się stałą geometrią przekroju poprzecznego. Przeznaczone są na elementy konstrukcyjne wymagające małej masy i charakteryzujące się podwyższoną odpornością na zużycie w warunkach tarcia suchego, resorbowalne biomateriały mające długotrwały kontakt z tkanką biologiczną, czy ultralekkie wytrzymałe elementy o podwyższonym przewodnictwie elektrycznym.

Zastrzeżenia patentowe

1. Sposób wytwarzania wyrobów kompozytowych z osnową z magnezu i jego stopów o stałej geometrii przekroju poprzecznego, **znamienny tym**, że proszek metalu o granulacji 20 μm do 300 μm i nanokomponent węglowy o udziale nie większym niż 8% objętościowych, miesza się ultradźwiękowo z częstotliwością od 35 kHz do 45 kHz w czasie 80 minut do 300 minut, w temperaturze od 15°C do 45°C w cieczy technologicznej, po czym ciecz technologiczną odparowuje, a mieszaninę komponentów konsoliduje na gorąco w temperaturze od 120°C do 650°C pod ciśnieniem 1,5 MPa do 30 MPa, w czasie 10 min do 20 min, następnie tak otrzymany spiek kompozytowy poddaje się wyciskaniu metodą KOBO przy zachowaniu parametrów: stopień odkształcenia od 8 do 300, amplituda kąta skręcania rewersyjnej matrycy nie mniejsza niż -12° do -2° i nie większa niż $+2^\circ$ do $+12^\circ$,

2. Sposób wytwarzania wyrobów o stałej geometrii według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako proszki metalu stosuje się magnez lub stopy magnezu.
3. Sposób wytwarzania wyrobów o stałej geometrii według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako nanokomponenty węglowe stosuje się nanocząstki grafitu, fullereny, nanorurki węglowe, lub płatki grafenu.
4. Sposób wytwarzania wyrobów o stałej geometrii według zastrz. 1, **znamienny tym**, że jako ciecz technologiczną stosuje się alkohol etylowy, alkohol polipropylowy lub alkohol metylowy.
5. Sposób wytwarzania wyrobów o stałej geometrii według zastrz. 1, **znamienny tym**, że spiek kompozytowy podgrzewa się wstępnie do temperatury nie wyższej niż 200°C.