

RZECZPOSPOLITA  
POLSKA



Urząd Patentowy  
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIS PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **234752**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **423273**

(22) Data zgłoszenia: **25.10.2017**

(51) Int.Cl.

**C22C 14/00 (2006.01)**

**C22C 1/04 (2006.01)**

**B22F 1/00 (2006.01)**

**C22F 1/02 (2006.01)**

**C22F 1/16 (2006.01)**

**B82Y 30/00 (2011.01)**

**A61L 27/06 (2006.01)**

(54) **Sposób wytwarzania bionanomateriału na bazie tytanu i molibdenu  
o strukturze jednofazowej  $\beta$**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

**06.05.2019 BUP 10/19**

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

**31.03.2020 WUP 03/20**

(73) Uprawniony z patentu:

**POLITECHNIKA POZNAŃSKA, Poznań, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

**PATRYCJA SOCHACKA, Poznań, PL**

**MIECZYŚLAW JURCZYK, Poznań, PL**

(74) Pełnomocnik:

**rzecz. pat. Marcin Walkowiak**

**PL 234752 B1**

## Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest sposób wytwarzania bionanomateriału na bazie tytanu i molibdenu o strukturze jednofazowej  $\beta$  cechującego się niskim modułem Younga mającego zastosowanie w aplikacjach biomedycznych, jako materiał na implanty.

Materiały metaliczne wykorzystywane na endoprotezy mają szereg wad, w tym także biomateriały na bazie tytanu. Stopy te wykazują zbyt wysoki moduł Younga, na skutek korozji implantów mogą powodować metalozę oraz wykazują gorszą biotolerancję w porównaniu z bioceramiką. Ważnym zadaniem jest także usunięcie z nich składników szkodliwych dla ludzkiego organizmu. Eliminacja wad wymaga opracowania nowych stopów tytanu bez aluminium i wanadu oraz zastosowania nowych metod wytwarzania umożliwiających modyfikację mikrostruktury.

W ostatnim czasie przeprowadzono wiele badań, w których wykazano jakościowo nowe właściwości tytanu z nanostrukturą, m. in. w następujących pozycjach Webster T.J., Ejiofor J.U.: „*Increased osteoblast adhesion on nanophase metals: Ti, Ti6Al4V, and CoCrMo*” *Biomaterials* 25 (2004) oraz Estrin Y., Kasper C., Diederichs S., Lapovok R.: „*Accelerated growth of preosteoblastic cells on ultrafine grained titanium*” *J. Biomed. Mater. Res. A* 90 (2008). Modyfikując mikrostrukturę tytanu i jego skład chemiczny można uzyskać znacznie lepsze właściwości fizykochemiczne i mechaniczne, ale także biologiczne.

Nową klasą biomateriałów metalicznych są stopy tytanu typu  $\beta$  z nanostrukturą. Charakteryzują się one unikalnymi właściwościami mechanicznymi i fizykochemicznymi. Stopy te wykazują niższy moduł Younga w porównaniu do stopów tytanu typu  $\alpha$  oraz  $\alpha+\beta$ . Ponadto modyfikując ich skład można otrzymać biomateriały bezpieczne dla ludzkiego organizmu. W literaturze znane są stopy tytanu z pamięcią kształtu o strukturze  $\beta$  charakteryzujące się niskim modułem Younga, które w składzie chemicznym zawierają niob i inne metale (Ga, Ge, Al), np. publikacja Niinomi, M.: „*Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare foods*” *Sci. Technol. Adv. Mater.* 4 (2003). Natomiast w stanie techniki znane są także stopy tytanu o strukturze  $\beta$  o niskim module Younga, zawierających niob i cyrkon, np.: opisane w opisie patentowym US7722805 B2, czy US2008/0193323 A1. Dodatkowo podjęto również próby wytworzenia materiałów w układzie Nb-Ti-Zr-Mo (opis US6238491 B1). Otrzymanie niekonwencjonalnych stopów tytanu jest to możliwe przez stosowanie nierównowagowych metod otrzymywania nanomateriałów, takich jak mechaniczna synteza (Mechanical Alloying MA).

Mechaniczna synteza pozwala na otrzymywanie stopów o składzie chemicznym odbiegającym od stanu równowagi o wielkości krystalitów mniejszym niż 100 nm. Jest to proces, podczas którego substraty w postaci proszkowej o dużej czystości znajdują się w stanie stałym. Reakcja pomiędzy nimi jest indukowana mechanicznie w wysokoenergetycznych młynach. W czasie procesu następuje znaczne zdefektowanie struktury krystalicznej materiałów proszkowych, które prowadzi do znacznego odkształcenia plastycznego materiału, a w konsekwencji do utraty stabilności struktury krystalicznej. W efekcie dochodzi do znacznego rozdrobnienia struktury oraz reakcji pomiędzy substratami. Duże odchylenie od stanu równowagi wynoszące 30 kJ/mol występujące podczas procesu mechanicznej syntezy pozwala na otrzymanie materiałów niekonwencjonalnych w postaci związków międzymetalicznych, stopów amorficznych bądź roztworów stałych. W tradycyjnych metodach otrzymywania materiałów uzyskanie produktów mechanicznej syntezy jest niemożliwe ze względu na małą różnicę energii względem stanu równowagi. Jednoczesne występowanie kruszenia i stapiania proszków wyróżnia proces MA spośród innych metod mechanicznych otrzymywania nanomateriałów.

Warunki i parametry mechanicznej syntezy, które są ze sobą ściśle powiązane, wpływają na właściwości fizykochemiczne otrzymanego materiału. Czynniki te decydują o składzie fazowym materiału i wielkości krystalitów po procesie, a także o przebiegu amorfizacji oraz kinetyce procesu. Głównymi parametrami mechanicznej syntezy są: energia mielenia, temperatura i czas. Natomiast do warunków procesu, czyli czynników narzuconych przez technologię lub infrastrukturę, zalicza się typ młynka, atmosfer mielenia i temperaturę procesu. Wpływu wymienionych czynników nie można rozpatrywać oddzielnie, ponieważ są one uwarunkowane wspólnymi zależnościami.

Istotę wynalazku stanowi sposób wytwarzania bionanomateriału na bazie tytanu i molibdenu o strukturze jednofazowej  $\beta$  z proszków mikrokryształicznych o wysokiej czystości i następującym składzie chemicznym:

- 65–70 at. % tytanu
- 30–35 at. % molibdenu

w procesie mechanicznej syntezy. Proces przeprowadzany jest w reaktorze wypełnionym mielnikami przy stosunku masy mielników do masy proszku wynoszącym 10:1 w atmosferze argonu przy kontrolowanej zawartości wody ( $\leq 2$  ppm) i tlenu ( $\leq 1$  ppm) w czasie 15–50 godzin, przy czym rekomendowane są 48 godzin. Następnie otrzymany proszek jest jednoosiowo, dwustronnie prasowany pod ciśnieniem wynoszącym co najmniej 600 MPa, a otrzymana wypraska jest poddawana zabiegom obróbki cieplnej polegającym na nagrzewaniu wypraski do zadanej temperatury i wyżarzaniu w atmosferze próżni w temperaturze 750–850°C przez 30 minut, przy czym najkorzystniejsza jest temperatura 800°C.

W sposobie wynalazku powstaje biomateriał charakteryzujący się unikalnymi właściwościami mechanicznymi i fizykochemicznymi ze względu na zastosowanie go w aplikacjach medycznych. Otrzymany stop spełnia wymagania stawiane biomateriałom na implanty medyczne:

- niski moduł Younga
- eliminacja szkodliwych składników, jak m. in. wanad.

Opis sposobu wytwarzania bionanomateriału Ti-32 at. % Mo składa się z kilku etapów. Pierwszym jest proces mechanicznej syntezy, który przeprowadzono za pomocą młynka typu shaker SPEX 8000 Mixer Mill produkcji USA. Wykorzystano reaktor oraz mielniki wykonane ze stali żelazkowej 100 Cr6 twardości 62 HRC. Mieszaninę proszków Ti ( $< 45 \mu\text{m}$ , 99,9%) – Mo ( $44 \mu\text{m}$ , 99,6%) z udziałem molibdenu wynoszącym 32 at. % umieszczono w reaktorze młynka razem z mielnikami o średnicy 10 mm w stosunku wagowym masy mielników do masy proszku wynoszącym 10:1. W celu ochrony przed utlenianiem ładunku i rozładunku młynka oraz pobieranie próbek do badań dokonywano w komorze rękawicowej Labmaster 130 (firmy Braun) w atmosferze ochronnej argonu przy kontrolowanej zawartości wody ( $\leq 2$  ppm) i tlenu ( $\leq 1$  ppm). Proces przeprowadzono w temperaturze otoczenia 23°C. Proces mielenia w młynie zachodził dzięki wprawianiu komory reaktora wypełnionej mielnikami w ruch drgający o częstotliwości 800 drgań/min. Dyfraktogramy rentgenowskie ( $\text{CuK}\alpha$ ) materiałów wyjściowych oraz obrazujące zmiany struktury w czasie procesu mechanicznej syntezy są przedstawione na fig. 1, gdzie tytan obrazuje fig. 1 (a), molibden fig. 1 (b), 15 min MA fig. 1 (c), 5 h MA fig. 1 (d), 15 h MA fig. 1 (e), 48 h MA fig. 1 (f). Podczas mechanicznej syntezy po 15 h procesu zaczęła krystalizować faza Ti- $\beta$  o strukturze regularnie przestrzennie centrowanej (refleksy widoczne od tej fazy na fig. 1 (e-f)). Po 48 h procesu otrzymano materiał amorficzny z niewielką ilością fazy Ti- $\beta$  o wielkości krystalitów 8,2 nm (wyznaczone metodą Scherrera).

Materiał otrzymany w procesie mechanicznej syntezy poddano jednoosiowemu, dwustronnemu prasowaniu pod ciśnieniem 600 MPa, a następnie otrzymane wypraski nagrzewano do temperatury 800°C przez czas 1 godziny i wyżarzano rekrytalizująco w tej temperaturze w atmosferze próżni przez czas 30 minut. W rezultacie otrzymano jednofazowy stop typu Ti- $\beta$  o strukturze regularnie przestrzennie centrowanej ( $a = 3,23 \text{ \AA}$ ), którego dyfraktogram rentgenowski widoczny jest na fig. 2.

Wyznaczono moduł Younga wytworzonego stopu pod obciążeniem 300 mN/20s przy czasie utrzymania obciążenia 5s wykorzystując wglębnik Vickersa. Otrzymany materiał charakteryzuje się modułem Younga wynoszącym 55 GPa, natomiast tytanu mikrokryształicznego według danych literaturowych 105 (Jakubowicz J., Jurczyk M., „*Bionanomateriały*”, Wydawnictwo Politechniki Poznańskiej, Poznań 2008). Krzywa siła ( $F$ ) – przemieszczenie ( $h$ ) stopu Ti-32 at. % Mo przedstawiona jest na fig. 3.

### Zastrzeżenie patentowe

1. Sposób wytwarzania bionanomateriału na bazie tytanu i molibdenu o strukturze jednofazowej  $\beta$ , **znamienny tym**, że mikrokryształiczne proszki czystych metali o składzie chemicznym 30–35 at. % molibdenu, 65–70 at. % tytanu poddaje się mechanicznej syntezie w reaktorze wypełnionym mielnikami przy stosunku masy mielników do masy proszku wynoszącym 10:1 w atmosferze ochronnej argonu przy kontrolowanej zawartości wody ( $\leq 2$  ppm) i tlenu ( $\leq 1$  ppm) w czasie 15–50 godzin, korzystnie 48 godzin, z następującym po tym jednoosiowym, dwustronnym prasowaniu otrzymanego proszku pod ciśnieniem wynoszącym co najmniej 600 MPa i obróbką cieplną wyprasek polegającą na nagrzewaniu wypraski do zadanej temperatury i wyżarzaniu w atmosferze próżni w temperaturze 750–850°C przez 30 minut, korzystnie 800°C.

## Rysunki

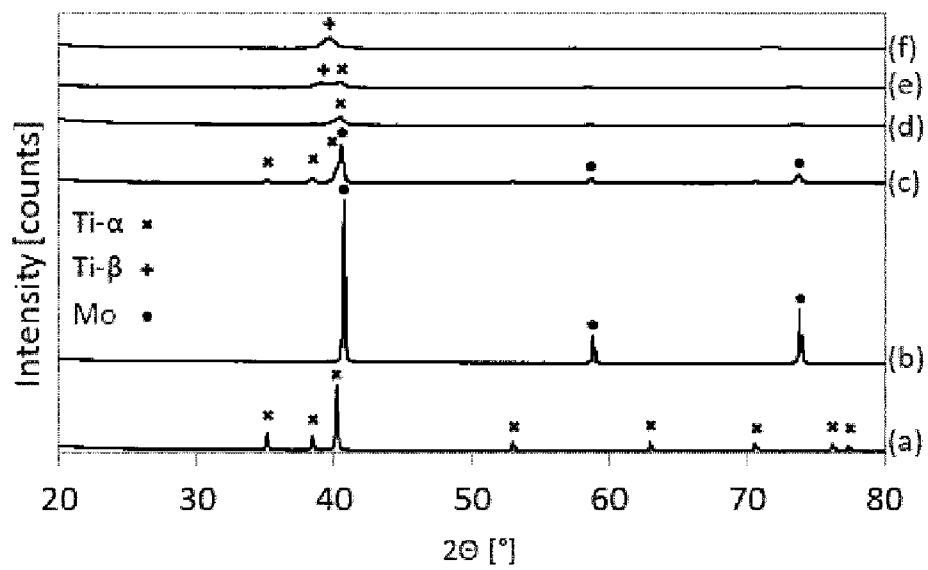


fig. 1

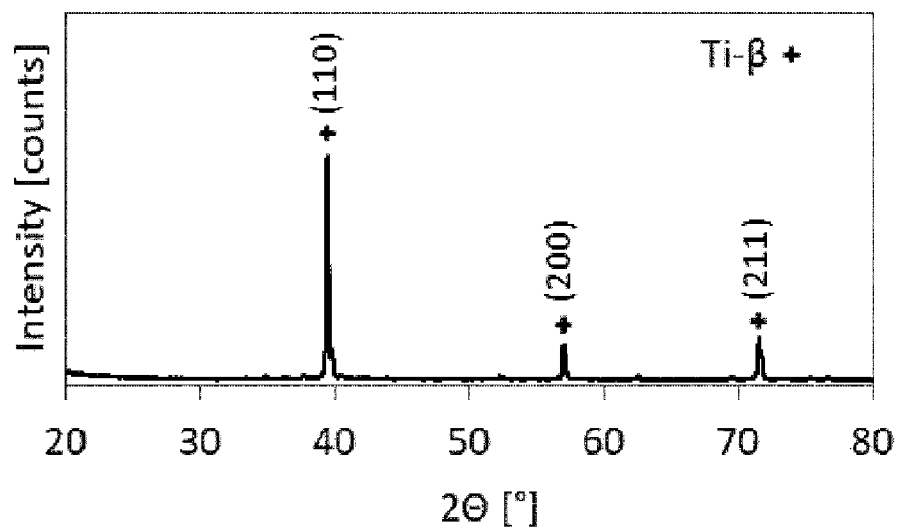


fig. 2

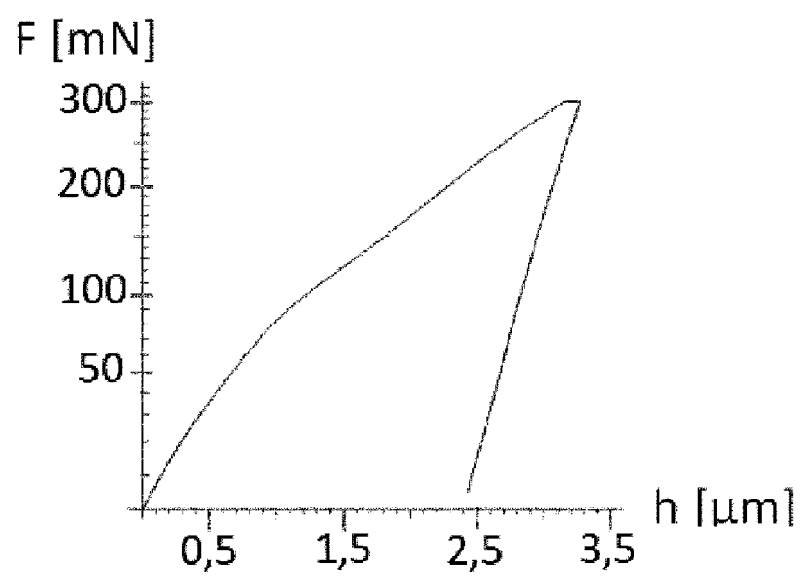


fig. 3